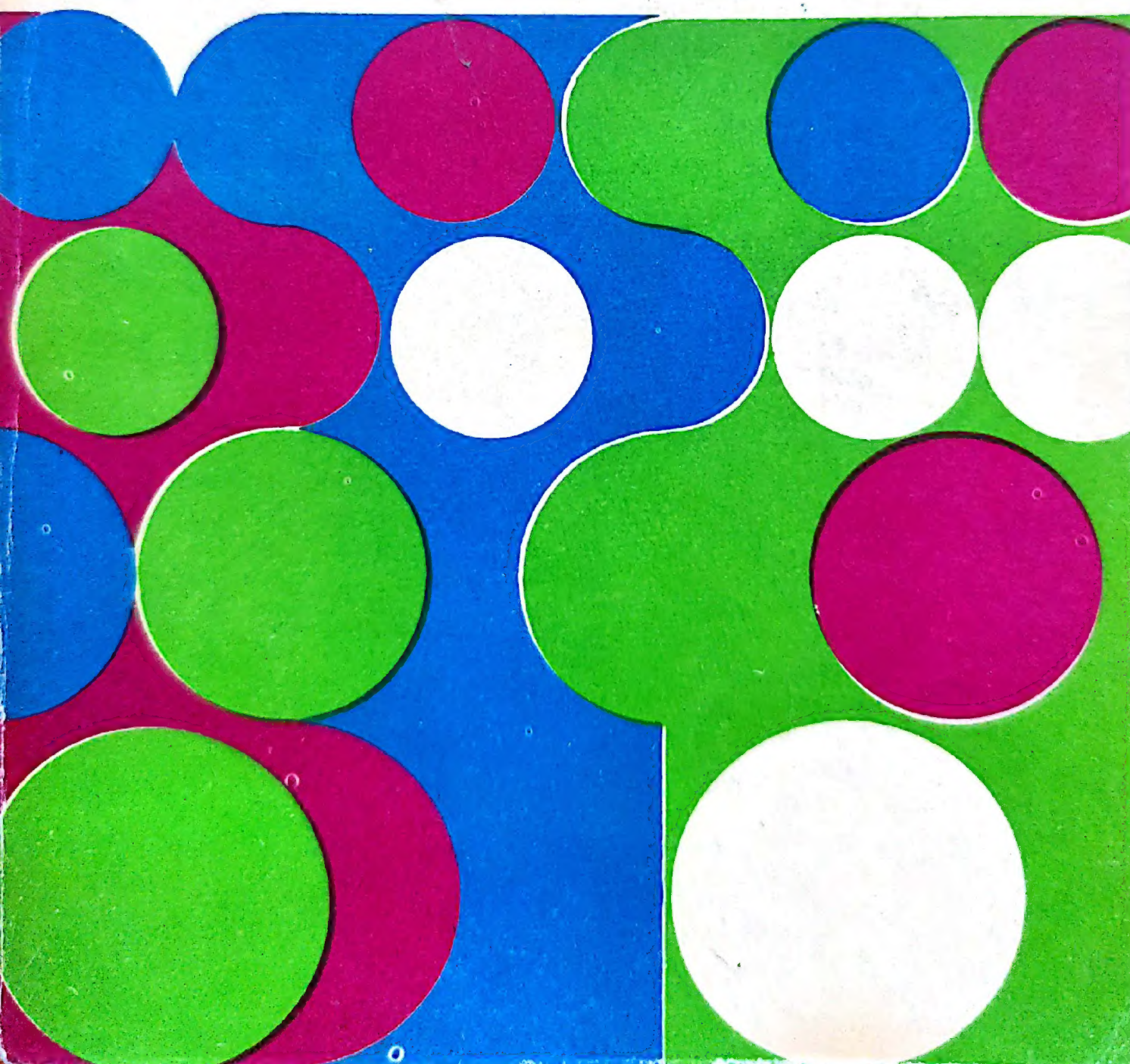


M.Iuşut

# Probleme de chimie generală şi anorganică





**Mihail Iușut**

# **Probleme de chimie generală și anorganică**



**Editura tehnică**

**București - 1981**

Lucrarea este structurată în două părți: chimie generală și chimie anorganică.

În prima parte sînt tratate sub formă de probleme noțiuni de chimie fizică (structura atomului, legătura chimică, stări de agregare ale materiei, sisteme cu mai multe componente, echilibrul chimic, electrochimie, termochimie), de teoria protolitică a acizilor și bazelor și aplicațiile de calcul ale legilor ponderale ale chimiei (determinarea formulei chimice a substanțelor, echivalentul-gram, puritate și randament).

Partea a doua cuprinde probleme referitoare la proprietățile elementelor din sistemul periodic și ale compușilor acestora, incluzînd și trei capitole speciale: reacții chimice, reacțiile cationilor și anionilor, identificarea substanțelor pe baza reacțiilor lor caracteristice.

Lucrarea cuprinde aproximativ 600 de probleme cu grad de dificultate ridicat, propuse la concursuri din țară și străinătate.

Pentru a mări accesibilitatea și sfera de interes a cărții marea majoritate a problemelor sînt integral rezolvate și comentate.

Lucrarea poate fi utilă elevilor de liceu, celor care doresc să urmeze o facultate cu profil chimic, celor care se pregătesc pentru olimpiadele interne sau internaționale, studenților din primii ani ai facultăților chimice, profesorilor pentru pregătirea cercurilor de chimie.



## Prefață

Culegerea de probleme constituie un îndrumar util în fixarea, extinderea și aplicarea practică a cunoștințelor de chimie generală și anorganică. Conținutul problemelor reflectă fidel programa școlară actuală de chimie, incluzând pe lângă aplicațiile la capitolele tradiționale și probleme din domeniul chimiei fizice și al chimiei analitice.

Lucrarea este structurată în două părți: chimia generală și chimia anorganică. În prima parte sînt tratate, sub formă de probleme, noțiuni de chimie fizică (structura atomilor, legătura chimică, particularități ale stărilor de agregare ale materiei, sisteme cu mai mulți componenți, echilibrul chimic, electrochimie, termochimie) precum și noțiuni de teoria protolitică a acizilor și bazelor și aplicații de calcul ale legilor ponderale ale chimiei.

Partea a doua a cărții conține probleme fundamentate pe proprietățile elementelor chimice și la identificarea substanțelor pe baza reacțiilor lor caracteristice.

Problemele sînt rezolvate în strînsă conexiune cu cunoștințele de fizică și de matematică ale elevilor. Autorul pune însă accentul pe particularitățile transformărilor chimice, pe logica lor internă, iar instrumentul fizico-matematic apare ca un auxiliar, fără îndoială necesar pentru cuprinderea cantitativă a fenomenelor chimice.

Problemele, selecționate dintr-un material bibliografic bogat, au în majoritatea cazurilor un grad de dificultate ridicat. Pentru a mări accesibilitatea și sfera de interes a cărții, majoritatea rezolvărilor sînt integrale și însoțite de comentarii. În lucrare se întîlnesc probleme a căror rezolvare poate fi algoritmizată, tipizată (probleme privitoare la amestecuri, echilibre chimice, ș.a.), dar și probleme cu caracter de unicat, în măsură să stimuleze ingeniozitatea elevilor.

Lucrarea cuprinde numeroase probleme care au fost propuse la concursuri profesionale interne și din alte țări, precum și la olimpiade internaționale de chimie.

În organizarea materialului autorul a avut în vedere posibilitatea însușirii gradate a noțiunilor prin succesiunea problemelor într-o ordine logică, după gradul lor de dificultate, în cadrul fiecărui capitol. Pe parcursul întregii culegeri se urmărește cu consecvență evidențierea caracteristicilor fenomenului chimic. În sprijinul aces-



tui deziderat sînt formulate și o serie de probleme cu suport experimental, care își pot găsi rezolvare în laboratoarele școlare, sub îndrumarea directă a profesorului și folosirea unui material didactic ușor accesibil.

Autorul nu este preocupat numai de conținutul lucrării, ci și de metodică expunerii materialului, în scopul obținerii celor mai favorabile efecte pedagogice: pentru a obișnui elevii să consulte literatura de specialitate, a propus și probleme care solicită rezolvări teoretice ample și care nu pot fi soluționate decît prin consultarea sursei bibliografice indicate în carte.

Culegerea de probleme se adresează unui cerc larg de cititori. Ea poate fi utilă elevilor de liceu, participanților la concursurile profesional-științifice interne și internaționale, candidaților la concursurile de admitere în facultățile cu profil chimic, studenților din primul an de studiu în învățămîntul superior tehnic, precum și profesorilor de liceu în vederea pregătirii cercurilor de chimie etc.

Remarc oportună apariția acestei culegeri de probleme, care nu îmbogățește patrimoniul numai prin noi enunțuri de probleme și prin sistematizarea lor originală, dar și prin materializarea clară a concepției care evidențiază că în caracterizarea transformărilor chimice există o metodologie complexă de abordare, în care primează evoluția fenomenului chimic și nu rezolvările de rutină. De altfel, testarea cărții în timp, de un cerc larg de cititori, va constitui cel mai bun indiciu al calităților textului de față.

Profesor Dr. Docent **Rodica Vîlcu**



# Cuprins

<b>Prefață</b> . . . . .	5
<b>Lista de simboluri</b> . . . . .	9
<b>Partea I. Probleme de chimie generală</b> . . . . .	11
<b>1. Noțiuni fundamentale ale chimiei</b> . . . . .	11
1.1. Structura atomului . . . . .	11
1.2. Sistemul periodic al elementelor . . . . .	15
1.3. Legătura chimică . . . . .	18
1.4. Stările de agregare ale materiei . . . . .	22
1.4.1. Starea gazoasă . . . . .	22
1.4.2. Starea solidă . . . . .	32
<b>2. Aplicațiile legilor ponderale ale chimiei. Calcule chimice</b> . . . . .	35
2.1. Stabilirea coeficienților ecuațiilor chimice cu ajutorul legii conservării masei . . . . .	35
2.2. Stabilirea formulelor chimice ale substanțelor . . . . .	36
2.3. Calcule cu echivalenți . . . . .	45
2.4. Aplicații ale noțiunilor de puritate și randament . . . . .	49
<b>3. Sisteme cu mai multe componente (amestecuri)</b> . . . . .	56
3.1. Sisteme cu mai multe componente fără interacții chimice . . . . .	56
3.1.1. Amestecuri în stare gazoasă . . . . .	56
3.1.2. Amestecuri în stare lichidă (soluții) . . . . .	61
3.1.3. Amestecuri solide . . . . .	75
3.2. Sisteme cu mai multe componente cu interacții chimice . . . . .	77
<b>4. Echilibrul chimic</b> . . . . .	93
4.1. Echilibrul chimic în sisteme omogene . . . . .	93
4.2. Echilibrul chimic în sisteme heterogene . . . . .	107
4.3. Echilibre complexe . . . . .	109
4.4. Deplasarea echilibrului chimic . . . . .	116
<b>5. Electrochimie</b> . . . . .	119
5.1. Aplicații ale echilibrului chimic la disociația electrolitică . . . . .	119
5.1.1. Disociația electrolitică a apei. Produsul ionic al apei. pH-ul . . . . .	121
5.1.2. Efectul ionului comun . . . . .	122
5.1.3. Hidroliza sărurilor . . . . .	127
5.1.4. Proprietățile soluțiilor de electroliți . . . . .	133
5.2. Produsul de solubilitate . . . . .	135
5.3. Reacții de oxido-reducere . . . . .	147
5.4. Electroliza. Pile electrice . . . . .	155
<b>6. Termochimie</b> . . . . .	162
<b>7. Clase de combinații anorganice : oxizi, acizi, baze, săruri</b> . . . . .	170



<b>Partea a II-a. Probleme de chimie anorganică . . . . .</b>	<b>176</b>
8. Hidrogenul și compușii săi . . . . .	176
9. Elementele grupei a VII-a principală (halogenii) și compușii lor . . . . .	182
10. Elementele grupei a VI-a principală și compușii lor . . . . .	191
11. Elementele grupei a V-a principală și compușii lor . . . . .	204
12. Elementele grupei a IV-a principală (carbonul, siliciul) și compușii lor . . . . .	217
13. Borul și compușii săi . . . . .	231
14. Generalități despre metale . . . . .	234
15. Metalele grupei I principală (metalele alcaline) și compușii lor . . . . .	244
16. Metalele grupei a II-a principală și compușii lor . . . . .	255
17. Aluminiul și compușii săi . . . . .	263
18. Metalele grupei a IV-a principală (Pb, Sn) și compușii lor . . . . .	269
19. Metalele grupei I secundară și compușii lor . . . . .	272
20. Fierul și compușii săi . . . . .	284
21. Alte metale tranzitionale . . . . .	290
22. Reacții chimice . . . . .	297
23. Reacțiile cationilor și anionilor . . . . .	310
24. Identificarea substanțelor pe baza reacțiilor lor caracteristice . . . . .	326
Bibliografie . . . . .	343
Anexe . . . . .	343



## Listă de simboluri

$A$	— masă atomică (număr de masă)	$P_v$	— produsul ionic al apei
$\mathcal{A}$	— mulțime de mase atomice	$q$	— compoziție procentuală
$c$	— concentrație	$Q$	— cantitate de electricitate (în C)
$d$	— densitate relativă	$\mathcal{R}$	— simbolul general al unui element
$e^-$	— simbolul electronului	$t$	— temperatură (în °C) sau timp (în s)
$E$	— echivalent-gram	$T$	— temperatură absolută (în K)
$G$	— entalpie liberă Gibbs	$V$	— volum (în l sau m <sup>3</sup> )
$H$	— entalpie de reacție (efect termic)	$V_m$	— volum molar
$I$	— intensitatea curentului electric (în A)	$Z$	— număr atomic
$K$	— constantă de echilibru ( $K_c$ , $K_p$ , $K_x$ ) sau coeficient de absorbție al gazelor	$\alpha$	— grad de disociație
$K_c$	— constantă crioscopică	$\varepsilon$	— potențial redox
$K_b$	— constantă ebullioscopică	$\eta$	— randament
$M$	— masă moleculară (uneori atomică) sau molaritate	$\lambda$	— conversie (grad de transformare)
$\mathcal{M}$	— mulțimea maselor atomice ale elementelor din sistemul periodic	$\pi$	— constantă (= 3.14) sau presiune osmotică
$M_r$	— masa molară la echilibru	$\rho$	— densitate absolută
$Me$	— simbolul general al unui metal	$\rho^\circ$	— densitate absolută (la 273 K și 1 atm)
$n$	— simbolul neutronului ( $\frac{1}{2}n$ )	$\varphi$	— constantă
$N$	— normalitate	$\Delta$	— operator de variație
$\mathbb{N}$	— mulțimea numerelor naturale (1, 2, 3, ...)	$\Sigma$	— operatorul sumă
$\mathbb{N}^*$	— mulțimea numerelor naturale + 4-zero (0, 1, 2, 3, ...)	$\Pi$	— operatorul produs
$p$	— presiune parțială (în N/m <sup>2</sup> )	<b>Prescurtări</b>	
${}^{+1}p$	— simbolul protonului	at-g	— atom-gram
$P$	— presiune totală (în N/m <sup>2</sup> )	atm	— atmosferă
$P_s$	— produs de solubilitate	c.n.	— condiții normale (273 K, 1 atm)
		ion-g	— ion-gram
		mol	— moleculă-gram
		val	— echivalent-gram

### Valorile unor constante

$R$  — constanta universală a gazelor

$$R = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 62,4 \frac{\text{N} \cdot \text{m}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$\mathcal{N}$  — numărul lui Avogadro

$$\mathcal{N} = 6,023 \cdot 10^{23}$$

$\mathcal{F}$  — constanta lui Faraday

$$\mathcal{F} = 96\,500 \text{ C}$$



## Indicații

- Masa moleculară a aerului este 28,9 ; aerul conține 20% oxigen și 80% azot în volum (valori diferite de cele menționate sînt specificate în textul problemelor).
- În probleme sînt utilizate masele atomice din anexa I, rotunjite la valoarea întreagă cea mai apropiată (excepțiile sînt specificate).
- Problemele care au fost propuse de țările organizatoare ale Olimpiadelor Internaționale de Chimie (O.I.Ch.) pentru orientarea studiului individual al participanților sînt succedate de numele țării respective și anul organizării.
- Problemele precedate de litera e se recomandă a fi rezolvate și experimental, în laboratoare (sub îndrumarea profesorului).



# Probleme de chimie generală

## 1. Noțiunile fundamentale ale chimiei

### 1.1. Structura atomului

1. Pentru determinarea masei atomice a unui element care formează compuși volatili se procedează astfel :

a) se determină densitatea de vapori a unui număr cât mai mare de combinații ale elementului respectiv ;

b) prin metode analitice se determină conținutul procentual în element al fiecărei substanțe.

În tabelul 1 se dau astfel de determinări :

Tabelul 1

Substanța	Densitate față de aer ( $d_r$ )	Element X % ( $q_r$ )
A	0,553	75,00
B	2,561	64,50
C	1,522	27,27
D	1,038	80,00
E	2,699	92,31
F	0,968	42,85

Să se determine masa atomică a elementului necunoscut și să se dea toate explicațiile necesare.

**Rezolvare.** Conform teoriei atomiste, un element nu poate intra într-o combinație oarecare într-o fracțiune mai mică decât un atom. Prin urmare, cantitatea minimă posibilă de element dintr-un mol de combinație reprezintă masa atomică (exprimată în grame). Problema revine deci la a calcula cantitățile de element din combinațiile sale



și de a alege valoarea cea mai mică. Cantitățile de element **X** dintr-un mol de substanță **A**, ..., **F** sînt :

$$m_i = M_i \cdot \frac{q_i}{100} = 28,9 \cdot d_i \cdot \frac{q_i}{100} = 0,289(d_i q_i)$$

Se alege cea mai mică valoare a lui  $m_i$  drept masă atomică :

$$A_X = \min m_i = 0,289 \cdot \min(d_i q_i)$$

$$m_A = 11,98 ; m_B = 48,03 ; m_C = 11,99 ; m_D = 23,99 ; m_E = 72,00 ;$$

$$m_F = 11,98 ; A_X \approx 12 \text{ (X = carbon)}$$

2. Rezultatele unei analize au fost prezentate sub forma tabelului 2 :

Tabelul 2

Substanța	Densitatea față de aer ( $d_i$ )	Element X % ( $q_i$ )
A	3,391	63,30
B	0,622	88,88
C	2,179	76,19
D	1,038	53,33
E	1,522	72,72
F	0,968	57,14

Să se determine masa atomică a elementului **X**.

R. Cele mai mici valori pentru  $m_i$  sînt :

$$m_A = 15,976 ; m_D = 15,984 ; m_F = 15,997. \text{ X este oxigenul.}$$

3. Care dintre ionii următori :  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Al}^{3+}$  au configurația electronică a neonului ?

Olimpiadă 1973

R.  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ . Trebuie să existe egalitatea  $Z - x = 10$ , în care  $Z$  este numărul de ordine al elementului respectiv,  $x$  este sarcina ionului, iar 10 este numărul de ordine al neonului. Pentru  $\text{F}^-$  de exemplu rezultă :  $9 - (-1) = 10$  etc.

4. Stabiliți numărul atomic al elementelor care în anumite condiții pot forma ioni cu următoarea configurație electronică :  $1s^2 2s^2 p^4 3s^2 p^6 d^{10}$ .

Olimpiadă 1975

R. Ioni elementelor respective au configurație de metal tranzițional. Substratul  $3d$  este complet începînd cu elementul cupru :  $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^1$ . Ioni cu structura electronică  $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10}$  sînt deci :  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ ,  $\text{Se}^{6+}$ ,  $\text{Br}^{7+}$ .



5. Din ce cauză lantanidele, cu numere atomice de la 58 la 71, deci 14 elemente, au proprietăți chimice și fizice atât de asemănătoare? Care este valența cea mai frecventă a lantanidelor în compuşii lor?

R. P. Ungară 1975

R. Lantanidele completează cu electroni substratul interior  $4f$ , fapt care nu afectează structura electronică exterioară  $6s^2 5d^1$  ce determină majoritatea proprietăților fizice și chimice. Valența obișnuită este 3.

6. Identificați izotopii cu următoarele structuri nucleare: 3 protoni ( $3p$ ) și 4 neutroni ( $4n$ );  $5p$  și  $6n$ ;  $9p$  și  $10n$ ;  $10p$  și  $10n$ ;  $13p$  și  $14n$ ;  $15p$  și  $16n$ ;  $19p$  și  $20n$ ;  $23p$  și  $28n$ ;  $40p$  și  $51n$ ;  $45p$  și  $58n$ ;  $47p$  și  $61n$ ;  $71p$  și  $104n$ .

R. Cunoscându-se  $Z = \text{nr. de protoni} = \text{nr. de electroni}$  și  $A = \text{nr. protoni} + \text{nr. neutroni}$ , se poate scrie simbolul izotopului  ${}^A_Z\mathcal{Q}$ . Pentru primul caz,  $Z = 3$  și  $A = 3 + 4 = 7$ , rezultă  ${}^7_3\text{Li}$  etc.

7. Izotopul unui element  $\mathcal{Q}$  are următoarea compoziție nucleară:  $13p$  și  $14n$ . Care este formula oxidului acestui element? Dar formula oxidului izotopului cu  $13p$  și  $13n$ ?

Olimpiadă 1973

R. Izotopul cu  $Z = 13$  și  $A = 13 + 14 = 27$  este  ${}^{27}_{13}\text{Al}$  ce formează  ${}^{27}_{13}\text{Al}_2\text{O}_3$ . Izotopul cu  $Z = 13$  și  $A = 26$  este  ${}^{26}_{13}\text{Al}$  ce formează  ${}^{26}_{13}\text{Al}_2\text{O}_3$ .

8. Știind că într-o reacție nucleară se degajă o energie de  $1,8 \cdot 10^4$  jouli, să se calculeze masa care corespunde acestei energii.

Olimpiadă 1977

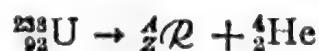
R. Între masă și energie există relația lui Einstein:  $E = mc^2$ , în care  $c = 3 \cdot 10^8$  m/s este viteza luminii în vid.

$$m = \frac{E}{c^2} = \frac{1,8 \cdot 10^4}{9 \cdot 10^{16}} = 2 \cdot 10^{-13} \text{ kg.}$$

9. Care este simbolul chimic și numărul atomic al izotopului obținut din uraniu  ${}^{238}_{92}\text{U}$  prin emiterea unei particule  $\alpha$ ?

R. P. Ungară 1975

R. Particulele  $\alpha$  sînt nuclee de heliu  ${}^4_2\text{He}$ . Reacția nucleară care are loc este deci:





Din legile conservării masei (aproximativă, deoarece, conform legii lui Einstein, apare un defect de masă ca urmare a energiei foarte mari ce se degajă) și a sarcinii, se obțin relațiile :

$$238 \approx A + 4; \quad 92 = Z + 2$$

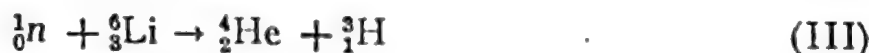
Este deci vorba de un izotop al thoriului  ${}_{90}^{234}\text{Th}$ .

10. Pe baza noțiunilor de structură a atomului, completați reacțiile nucleare următoare :



Olimpiadă 1977

R. Simbolurile complete ale protonului și neutronului sînt :  ${}^1_1p$  și  ${}^1_0n$ . Rezultă :



11. Cît reprezintă, în grame, o unitate atomică de masă (u.a.m.) ?

R. 1 u.a.m. este a 12-a parte din masa atomului de carbon  ${}^{12}_6\text{C}$ . Masa absolută a unui atom de  ${}^{12}_6\text{C}$  este :

$$m_a = \frac{A_c}{N} = \frac{12}{6,023 \cdot 10^{23}} \text{ g}$$

1 u.a.m. reprezintă deci :

$$\frac{m_a}{12} = \frac{12}{12 \cdot N} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ g.}$$

12. Să se determine pentru uraniu  ${}^{238}_{92}\text{U}$  :

- repartiția electronilor pe straturi ;
- masa nucleului atomic (kg) ;
- raza nucleului (metri) ;
- densitatea nucleului (kg/m<sup>3</sup>).

R. a)  $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^2 p^6 d^{10} f^{14} 5s^2 p^6 d^{10} f^3 6s^2 p^6 d^1 7s^2$  ;

b) cunoscînd că masa atomică a unui element este egală cu masa atomului exprimată în u.a.m. și că masa nucleului este practic egală cu



masa atomică, rezultă că masa nucleului unui atom se poate calcula cu formula  $m_{\text{nucleu}} \cong A \text{ (u.a.m.)} = A \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ (kg)} = 395,08 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ ;

c) raza nucleului se calculează cu formula din fizica nucleară:

$$r = 1,5 \cdot 10^{-15} \sqrt[3]{A} = 1,5 \cdot 10^{-15} \sqrt[3]{238} = 9,3 \cdot 10^{-15} \text{ m};$$

d)  $\rho_{\text{nucleu}} = \frac{m_{\text{nucleu}}}{V_{\text{nucleu}}}$ , unde  $V_{\text{nucleu}} = \frac{4}{3} \pi r^3$  este volumul nucleului considerat sferic:

$$\rho_{\text{nucleu}} = \frac{1,66 \cdot 10^{-27} \cdot A}{\frac{4}{3} \pi (1,5 \cdot 10^{-15} \sqrt[3]{A})^3} = \frac{1,66 \cdot 10^{-27}}{\frac{4}{3} \cdot 3,14 \cdot (1,5)^3 \cdot 10^{-45}} \cong 1,7 \cdot 10^{17} \text{ kg/m}^3.$$

(Deci densitatea nucleară este aceeași pentru toate elementele — nu depinde de  $A$  — și după cum se constată are o valoare impresionant de mare).

## 1.2. Sistemul periodic al elementelor

1. Se dau trei perechi de raze ionice:

- a) raza ionică a  $\text{Br}^- = 1,95 \text{ Å}$  și a  $\text{I}^- = 2,16 \text{ Å}$ ;
- b) raza ionică a  $\text{Cl}^- = 1,81 \text{ Å}$  și a  $\text{K}^+ = 1,33 \text{ Å}$ ;
- c) raza ionică a  $\text{Fe}^{2+} = 0,74 \text{ Å}$  și a  $\text{Fe}^{3+} = 0,64 \text{ Å}$ .

Observați relațiile dintre ionii fiecărei perechi și explicați valorile volumelor ionice prin compararea unuia cu celălalt.

R. P. Ungară 1975

R. a) volumul ionic crește în grupă cu  $Z$ ; b) pentru același  $Z$ , volumul anionului este mai mare decât al cationului; c) pentru același element volumul cationului scade cu numărul electronilor pierduți.

2. Din analiza proprietăților elementelor din sistemul periodic rezultă că magneziul se aseamănă uneori cu metalele alcalino-pămîntoase, alteori cu metalele subgrupeii zincului.

Să se compare: a) structura atomilor; b) poziția în seria de activitate a metalelor; c) posibilitățile de obținere a metalului pur din combinațiile sale; d) proprietățile hidroxizilor; e) solubilitatea sulfatilor; f) comportarea hidroxizilor față de soluția amoniacală; g) compușii naturali, și să se analizeze corectitudinea atașării magneziului la o subgrupă sau alta.

Olimpiadă U.R.S.S.

3. Oxidul unui element necunoscut  $A$  aflat în grupa a cincea a sistemului periodic al elementelor, prin interacțiune cu oxidul metalului  $B$  așezat în grupa a doua a sistemului periodic formează o sare în care

la fiecare atom de element A corespunde un atom de metal B. Determinați formula sării, dacă se cunoaște că la formarea a 2,2260 g de sare se consumă 0,8064 g oxid al metalului B.

Olimpiadă U.R.S.S.

R. Elementele grupei a cincea, cu excepția azotului, formează oxizi stabili numai în stările de oxidare 3 sau 5. Elementele din grupa a doua sînt divalente. Fie  $b\text{BO} \cdot a\text{A}_2\text{O}_x$ , (în care  $x = 3$  sau 5,  $a, b \in \mathbb{N}$ ) formula sării.

Se cunosc rapoartele :

$$\frac{\text{nr. atomi de metal B}}{\text{nr. atomi de nemetal A}} = \frac{b}{2a} = 1 \quad (1)$$

$$\frac{\text{masă sare}}{\text{masă BO}} = \frac{b(M_B + 16) + a(2M_A + 16x)}{b(M_B + 16)} = \frac{2,2260}{0,8064} \quad (2)$$

Aplicînd în (2) o proprietate a rapoartelor egale se obține :

$$\frac{2a(M_A + 8x)}{b(M_B + 16)} = \frac{2,2260 - 0,8064}{0,8064} = \frac{1,4196}{0,8064} \quad (2')$$

Se face mai întîi în (2')  $x = 5$ . Se obține, ținînd seama și de (1) :

$$\frac{M_A + 40}{M_B + 16} = \frac{1,4196}{0,8064} \quad (3)$$

În relația (3) se face pe rînd  $M_A = 31$  ( $A = \text{P}$ ),  $M_A = 75$  ( $A = \text{As}$ ) și  $M_A = 122$  ( $A = \text{Sb}$ ) și se alege cea mai mică valoare a lui  $M_A$  care corespunde unui metal din grupa a doua. Pentru  $M_A = 31$  se obține  $M_B = 24,33$  ( $B = \text{Mg}$ ).

Din relația (1),  $b = 2a$ , rezultă că cea mai simplă formulă a sării ( $a = 1$ ,  $b = 2$ ) este :  $2\text{MgO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ , sau  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (pirofosfatul de magneziu).

4. Trei elemente A, B, C se găsesc în aceeași perioadă a sistemului periodic și formează compuși  $\text{A}_2\text{B}$  și  $\text{AC}$ , care în reacția cu  $\text{HCl}$  dau niște compuși gazoși, dintre care unul se autoaprinde, altul poate arde în aer. Combinația lui A cu clorul este solubilă în apă, iar soluția ei are un caracter slab acid. Compusul lui B cu clorul reacționează energetic cu apa, iar C formează cu clorul mai mulți compuși cu miros neplăcut. Care sînt elementele A, B, C ?

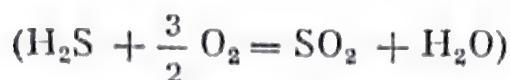
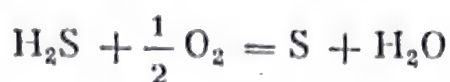
U.R.S.S. 1972

R.  $A = \text{Mg}$  ;  $B = \text{Si}$  ;  $C = \text{S}$  ;  $\text{A}_2\text{B} = \text{Mg}_2\text{Si}$ ,  $\text{AC} = \text{MgS}$ .

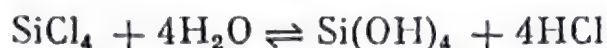
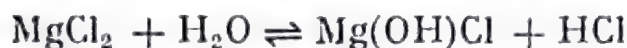
Transformările descrise sînt :







Soluția de  $\text{MgCl}_2$  este slab acidă datorită hidrolizei parțiale :



Compușii sulfului cu clorul sînt  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SCl}_2$ ,  $\text{SCl}_4$ .

5. Cantități egale din două elemente A și B din aceeași grupă a sistemului periodic se combină energetic la cald formînd un compus stabil D. Să se determine elementele A și B și formula compusului D.

R. Se elimină evident metalele din grupele 1 și 2. Compusul D este gazos, deci cel puțin unul din elementele A și B este un gaz. Se elimină deci și elementele din grupele 3 și 4. Azoturile de P, As, Sb și Bi, ca și sulfurile de Se și Te sînt solide.

Combinațiile halogenilor între ei sînt în general instabile. Deci compusul D nu poate fi decît hidrura unui halogen sau un oxid al sulfului. Deoarece D conține 50% A și 50% B se exclude posibilitatea ca D să fie un hidracid halogenat (s-ar obține echivalentul halogenului = 1, imposibil). D este deci un oxid al sulfului cu formula  $\text{S}_2\text{O}_x$ .

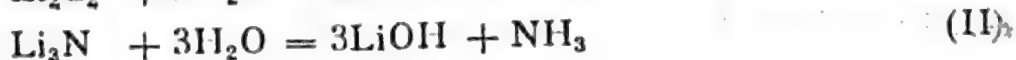
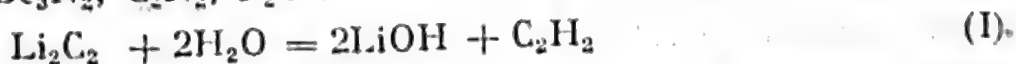
$$m_s = m_o \Rightarrow 2 \cdot 32 = 16 \cdot x; \quad x = 4.$$

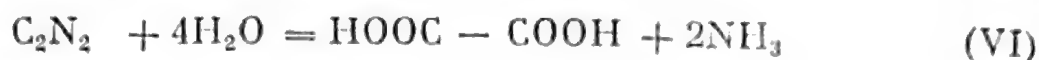
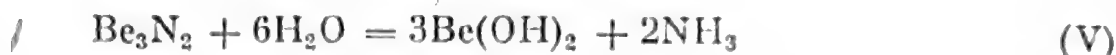
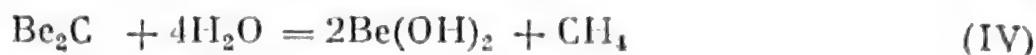
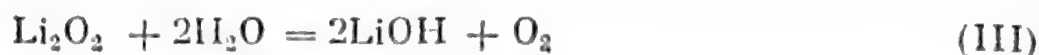
Rezultă că oxidul are formula  $\text{S}_2\text{O}_4$  sau  $\text{SO}_2$ . Deci  $D = \text{SO}_2$ ;  $A = \text{S}$ ;  $B = \text{O}$ .

6. Prin reacția cu apa a 3,5 g de substanță necunoscută X, formată de două elemente din perioada a II-a, s-au obținut după fierbere, 2,24 l gaz (c.n.), iar soluția s-a colorat la adăugare de fenolftaleină în roșu. Cum se poate obține substanța X? Poate exista o altă combinație cu aceeași compoziție calitativă, dar cu o altă compoziție cantitativă?

Olimpiadă U.R.S.S.

R. Dintre substanțele formate între ele de elementele perioadei a II-a :  $\text{Li}_3\text{B}$ ,  $\text{Li}_2\text{C}_2$ ,  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}_2$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{BeB}_2$  ( $\text{BeB}_6$ ,  $\text{BeB}_{12}$ ),  $\text{Be}_2\text{C}$ ,  $\text{Be}_3\text{N}_2$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{BeF}_2$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{BN}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{C}_2\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  ( $\text{CO}$ ),  $\text{CF}_4$ ,  $\text{N}_x\text{O}_y$ ,  $\text{NF}_3$ ,  $\text{F}_2\text{O}$ , pot degaja gaze la tratare cu apa doar compușii  $\text{Li}_2\text{C}_2$ ,  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Be}_2\text{C}$ ,  $\text{Be}_3\text{N}_2$ ,  $\text{C}_2\text{N}_2$ ,  $\text{F}_2\text{O}$  :





Culoarea roșie a fenolftaleinei indică un mediu puternic bazic după hidroliză, deci poate avea loc una din reacțiile (I), (II) sau (III). Numeric verifică numai ecuația (II). Deci  $\text{X} = \text{Li}_3\text{N}$  ( $6\text{Li} + \text{N}_2 = 2\text{Li}_3\text{N}$ ). O altă substanță formată numai din Li și N este  $\text{LiN}_3$  (azida de litiu).

### 1.3. Legătura chimică

1. Să se scrie structurile electronice ale următoarelor substanțe, arătând care sînt ionice și care neionice:  $\text{KBr}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{NaClO}$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{NF}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

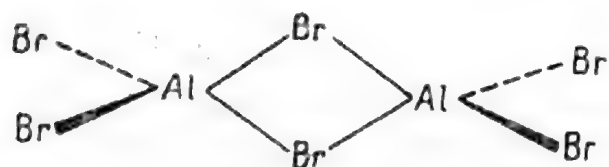
R. S. România 1974

R. Sînt ionice  $\text{KBr}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NaClO}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (ultimele două substanțe conțin și legături covalente în anion, respectiv cation).

2. Care este explicația faptului că osmiul poate forma  $\text{OsF}_8$  dar nu și  $\text{OsCl}_8$ ?

R. Opt sfere cu dimensiunile atomului de clor (voluminos) nu se pot grupa în jurul unei sfere centrale cu dimensiunile atomului de osmiu, astfel încît toate să atingă ionul central. La această interdicție de natură geometrică se poate adăuga respingerea reciprocă dintre atomii de halogen.

3. Se dau două elemente avînd  $Z = 13$  și  $Z = 35$ . Să se arate configurația electronică și să se discute tipul de legătură care se stabilește la combinarea acestor două elemente.



Olimpiadă 1970

R. Elementul cu  $Z = 13$  este aluminiul, iar elementul cu  $Z = 35$  este bromul. Bromura de aluminiu este un compus covalent care există sub formă de dimer  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  în toate stările de agregare (de exemplu nu conduce curentul electric). În molecula dimerului fiecare atom de aluminiu este legat tetraedric de 4 atomi de brom (vezi și [7] p. 319–321).



4. Explicați de ce elementele N, O și F nu pot manifesta covalența maximă egală cu numărul grupei din care face parte. Arătați și explicați ce legături chimice se realizează în compuşii acestor elemente cu metalele și cu hidrogenul.

Olimpiadă 1972

R. Elementelor din perioada a II-a li se aplică strict regula octetului. De aceea atomul de azot nu poate grupa  $2 \cdot 5 = 10$  electroni ce corespund la 5 covalențe, atomul de oxigen 12 electroni iar atomul de fluor 14 electroni. În funcție de caracterul electrochimic al metalului, legăturile pot fi covalente sau ionice. Cu hidrogenul se formează legături covalente.

5. Să se scrie structurile electronice ale următoarelor substanțe, presupunându-le complet covalente, fiecare atom, cu excepția hidrogenului, fiind presupus ca avînd octetul complet:  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCN}$ .

R. S. România 1974

R. Vezi [5], p. 302, 451, 588, 679, 706, 982, 1001.

6. Deși atomii de carbon și de siliciu au o structură electronică foarte asemănătoare, totuși proprietățile  $\text{CO}_2$  și  $\text{SiO}_2$  sînt foarte diferite. Care este interpretarea acestui fapt?

R. P. Ungară 1975

R. Vezi [5], p. 935.

7. Să se arate care este structura electronică a hidrazinei  $\text{N}_2\text{H}_4$ . Cum se poate interpreta faptul că distanța dintre atomii de azot în acest compus (1,47 Å) este mult mai mare decît cea din molecula de azot (1,09 Å)?

R. P. Ungară 1975

R. În molecula hidrazinei cei doi atomi de azot sînt legați printr-o legătură simplă, pe cînd în molecula  $\text{N}_2$  există o legătură triplă între atomii de azot (vezi și [5], p. 451 și 638).

8. Indicați moleculele (scriind semnul + în dreptul moleculelor respective) pentru care afirmația scrisă în partea stîngă a tabelului 3 este adevărată.

Olimpiada Internațională de Chimie 1975

R. Răspunsurile afirmative sînt: 1, 2, 3 pentru  $\text{C}_2\text{H}_4$ ; 1, 3, 4, 6 pentru  $\text{N}_2\text{H}_4$ ; 1, 3, 4 pentru  $\text{H}_2\text{O}_2$  și 3, 4, 5 pentru  $\text{H}_2\text{F}_2$ .

Nr. crt.	Afirmația	Molecula			
		$C_2H_4$	$N_2H_4$	$H_2O_2$	$H_2F_2$
1	Există o legătură covalentă între doi atomi identici				
2	Molecula conține o legătură dublă				
3	Molecula este plană				
4	Molecula este polară				
5	Există și o legătură de hidrogen în moleculă				
6	Substanța este bazică în soluție apoasă				

9. Care legătură covalentă are polaritate mai mare : cea din molecula de HF sau de  $H_2O$  ? De ce ? Atunci care este explicația că HF are temperatura de fierbere  $+25^\circ C$ , iar  $H_2O$  de  $+100^\circ C$  ?

Olimpiadă 1972

R. Fluorul fiind cel mai electronegativ element, are o tendință mai pronunțată decât oxigenul de a atrage perechea de electroni a legăturii covalente. Are loc astfel o separare a sarcinilor : legătura  $H-F$  este mai polară decât legătura  $H-O$ . Legăturile de hidrogen sînt însă mai numeroase în cazul apei, care va avea deci un punct de fierbere mai ridicat (vezi și [1] p. 380).

10. Care șir al hidracizilor corespunde ordinei crescătoare a punctelor de fierbere ?

1) HF, HCl, HBr, HI ; 2) HCl, HBr, HI, HF ; 3) HI, HBr, HCl, HF ; 4) HBr, HCl, HF, HI.

Olimpiadă 1973

R. În general, punctele de fierbere cresc cu masa moleculară. Această regulă se verifică în seria HCl, HBr, HI. Datorită legăturilor de hidrogen, HF are însă cel mai ridicat punct de fierbere. Ordinea cerută este : 2) HCl, HBr, HI, HF.

11. Să se prevadă diferențele dintre punctele de fierbere ale  $N_2$ ,  $H_2O$  și  $H_2S$  ținînd seama de natura legăturii dintre moleculele lor. Să se scrie formulele acestor substanțe în ordinea creșterii punctelor lor de fierbere.

Olimpiadă 1972

R.  $N_2$ ,  $H_2S$ ,  $H_2O$ .



12. Să se serie în ordinea crescătoare a punctelor lor de topire substanțele din următoarele serii :

a) KCl, HBr, HF,  $I_2$  ; b) NaI,  $H_2$ ,  $O_2$ , HBr,  $H_2O$ , HI.

Olimpiadă 1977

R. a) HBr, HF,  $I_2$ , KCl ; b)  $H_2$ ,  $O_2$ , HBr, HI,  $H_2O$ , NaI.

13. Să se arate care din substanțele următoare : KCl, K, HCl sint bune conducătoare de electricitate și în ce condiții.

Olimpiadă 1977

R. K în stare solidă (conductor electronic), KCl în soluție apoasă sau în topitură, HCl în soluție apoasă (conductori ionici).

14. Examinînd structura diverselor molecule și a ionilor complecși se poate observa în majoritatea cazurilor aranjarea simetrică a atomilor și a grupelor de atomi în jurul atomului central : structura simetrică mărește stabilitatea moleculei. Totuși, în cazul apei, unghiul legăturilor  $H-O-H$  nu are valoarea de  $180^\circ$ , care ar corespunde aranjării simetrice, ca cea din  $CO_2$ , ci de  $104,5^\circ$ .

Molecula de amoniac nu are structura unui triunghi plan cu atomul de azot în centru, ci de piramidă. Cei trei atomi de H se situează în vîrfurile unui tringhi, iar atomul de N se situează deasupra sau dedesubtul triunghiului. Cum se poate explica asimetria structurală a moleculei de apă și de amoniac ?

R. P. Ungară 1975

R. Se ține seama de orientarea spațială a valențelor (a norilor electronici), de fenomenul de hibridizare și de principiul întrepătrunderii maxime (legăturile stabile se formează pe direcția densității maxime de electroni), vezi și [1], p. 359.

15. Să se găsească din literatura de specialitate punctele de fierbere ale următorilor compuși :

a)  $CH_4$ ,  $SiH_4$ ,  $GeH_4$  ; c)  $H_2O$ ,  $H_2S$ ,  $H_2Se$  ;

b)  $NH_3$ ,  $PH_3$ ,  $AsH_3$  ; d) HF, HCl, HBr.

Să se traseze într-un sistem de coordonate punctele de fierbere în funcție de numărul atomic al elementului ce formează hidrura. Pentru ce compuși din seria a) verifică regula după care volatilitatea compuşilor analogi scade cu creșterea masei moleculare ?

R. P. Ungară 1975

- R. a)  $-161,6^{\circ}\text{C}$  ;  $-111,4^{\circ}\text{C}$  ;  $-90^{\circ}\text{C}$  ;  
 b)  $-33^{\circ}\text{C}$  ;  $-87,7^{\circ}\text{C}$  ;  $-62^{\circ}\text{C}$  ;  
 c)  $100^{\circ}\text{C}$  ;  $-60,3^{\circ}\text{C}$  ;  $-41,5^{\circ}\text{C}$  ;  
 d)  $+19,6^{\circ}\text{C}$  ;  $-83,7^{\circ}\text{C}$  ;  $-6,7^{\circ}\text{C}$ .

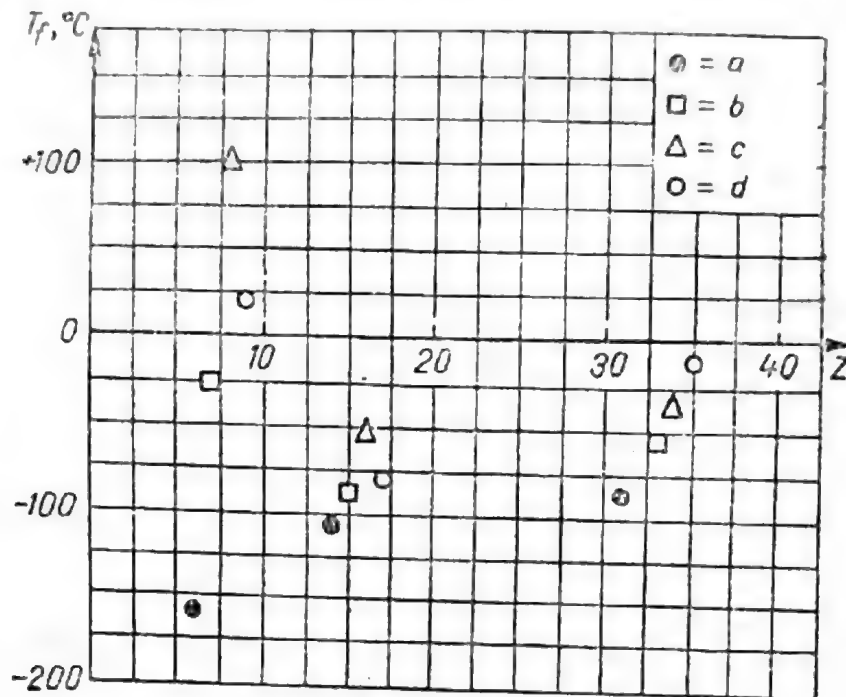


Fig. I

Între moleculele din seria a) se stabilesc forțe slabe de tip van der Waals, care sînt cu atît mai numeroase cu cît volumul moleculelor este mai mare (cu cît masa moleculară este mai mare). Ca urmare punctul de fierbere crește în această serie cu masa moleculară.

## 1.4. Stările de agregare ale materiei

### 1.4.1. Starea gazoasă

1. O butelie cu azot pierde gaz astfel încît la temperatura de  $7^{\circ}\text{C}$ , presiunea este de  $8,31 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$ . După un timp, la temperatura de  $27^{\circ}\text{C}$ , se constată că presiunea gazului este aceeași. Să se calculeze masa de azot care a ieșit din butelie, știind că volumul buteliei este de  $0,01 \text{ m}^3$ .

Admitere Facultatea de Fizică București 1977

$$\text{R. } pV = \frac{m_1}{M} RT_1; \quad pV = \frac{m_2}{M} RT_2$$

$$\Delta m = m_1 - m_2 = \frac{pVM}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = 0,0762 \text{ kg N}_2.$$



2. Într-un tub cu volumul de  $100 \text{ cm}^3$  se introduce eter etilic ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ ) la  $15^\circ\text{C}$  și presiunea atmosferică  $1 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ , după care tubul este închis ermetic prin sudare. Tubul astfel sudat se încălzește la  $300^\circ\text{C}$ . Câte grame de eter mai trebuie introduse în tub pentru ca presiunea în interiorul acestuia să nu depășească  $5 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$ ?

R. S. Cehoslovacă 1977

R. Masa inițială de eter este

$$m_1 = \frac{p_1 VM}{RT_1}.$$

Pentru ca presiunea în tub să devină  $p_2 = 5 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$  la  $300^\circ\text{C}$ , în tub trebuie să se introducă maximum  $m$  grame de eter:

$$m_1 + m = \frac{p_2 VM}{RT_2}$$

$$m = \frac{VM}{R} \left( \frac{p_2}{T_2} - \frac{p_1}{T_1} \right) = 7,4716 \text{ g}.$$

3. O butelie cu volumul  $V = 40 \text{ l}$  și temperatura  $t = 27^\circ\text{C}$  conține oxigen sub o presiune  $p = 10^7 \text{ N/m}^2$ . După ce o parte din oxigenul din butelie a fost consumat, presiunea a scăzut la  $p_1 = 5 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$ , iar temperatura la  $t_1 = 7^\circ\text{C}$ . Să se calculeze:

- masa oxigenului care se găsea inițial în butelie;
- masa oxigenului consumat;
- variația densității oxigenului rămas în butelie dacă butelia ar fi încălzită de la  $t_1$  la  $t$  (nu se va lua în considerare dilatarea buteliei).

Olimpiada de fizică 1973

R. a)  $m = \frac{pVM}{RT} = 5,134 \text{ kg};$

b) în butelie mai rămân  $m_1 = \frac{p_1 VM}{RT_1} = 2,750 \text{ kg}$  de oxigen. S-au consumat deci  $\Delta m = m - m_1 = 2,384 \text{ kg O}_2$ ;

c) densitatea  $\rho = \frac{m}{V}$  nu se schimbă deoarece volumul și masa gazului sînt aceleași la cele două temperaturi ( $\Delta p = 0$ ).

4. În figura II sînt trasate diagramele a două transformări izobare ale aceluiași mase de gaz ideal.

Să se arate care din presiunile  $p_1$  și  $p_2$  este mai mare.

Olimpiada de fizică 1974

R. Ecuația unei izobare oarecare (dreaptă ce trece prin origine) este:

$$V = T \operatorname{tg} \alpha \quad (1)$$

Pe de altă parte, din ecuația de stare  $pV = \frac{m}{M} RT$  se obține:

$$V = \frac{m}{pM} RT \quad (2)$$

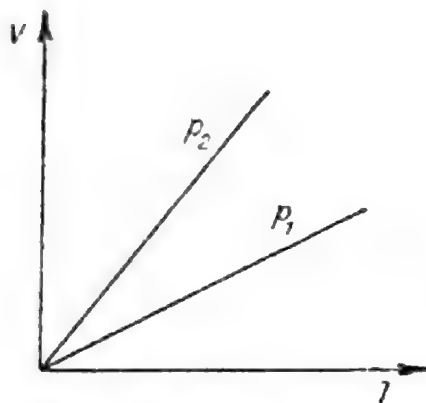


Fig. II

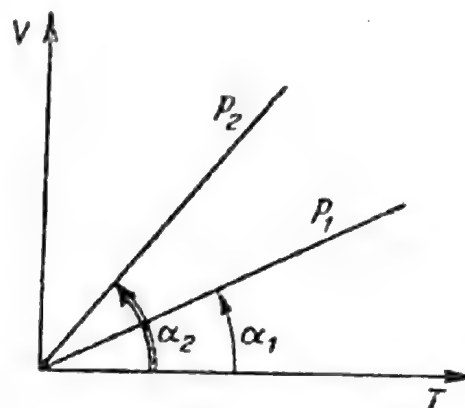


Fig. III

Din relațiile (1) și (2) se obține:

$$\frac{V}{T} = \frac{mR}{M} \cdot \frac{1}{p} = \frac{\varphi}{p} = \operatorname{tg} \alpha \quad (3)$$

$$\left( \varphi = \frac{mR}{M} = \text{const.} \right)$$

Pentru izobara  $p = p_1 = \text{const.}$  de ecuație  $V = T \operatorname{tg} \alpha_1$ , rezultă:

$$\frac{V}{T} = \frac{\varphi}{p_1} = \operatorname{tg} \alpha_1$$

Pentru izobara  $p = p_2 = \text{const.}$ , de ecuație  $V = T \operatorname{tg} \alpha_2$ , rezultă

$$\frac{V}{T} = \frac{\varphi}{p_2} = \operatorname{tg} \alpha_2$$

Din figura III se observă că  $\alpha_2 > \alpha_1$ , ceea ce implică  $\operatorname{tg} \alpha_2 > \operatorname{tg} \alpha_1$ ,  $\left( \alpha_1, \alpha_2 \in \left( 0, \frac{\pi}{2} \right) \right)$ .

Se obține

$$\frac{\varphi}{p_1} < \frac{\varphi}{p_2}, \quad p_1 > p_2$$

5. O masă  $m = 23$  g de aer parcurge într-un motor termic ciclul dreptunghiular  $ABCD$  (figura IV). În starea inițială din punctul A aerul are temperatura  $T_A = 300$  K și presiunea  $p_A = 10^5$  N/m<sup>2</sup>. În



punctul  $B$  presiunea este dublă, iar în punctul  $C$  volumul este de 1,5 ori mai mare. Să se calculeze parametri de stare corespunzători stărilor  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$ .

Olimpiada de fizică 1973 (enunț parțial)

R. Ecuația de stare pentru aerul din starea  $A$  este

$$p_A V_A = \frac{m}{M} R T_A.$$

De unde

$$V_A = \frac{m R T_A}{p_A M} = 1,984 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3.$$

Conform enunțului, există egalitățile :

$$p_B = 2p_A \quad (1); \quad V_C = 1,5V_A. \quad (2)$$

Se observă din figură că transformările  $A \rightarrow B$  și  $C \rightarrow D$  sînt izocore :

$$V_A = V_B \quad (3); \quad \frac{p_A}{T_A} = \frac{p_B}{T_B} \quad (4)$$

$$V_C = V_D \quad (5); \quad \frac{p_C}{T_C} = \frac{p_D}{T_D} \quad (6)$$

iar transformările  $B \rightarrow C$  și  $D \rightarrow A$  sînt izobare :

$$p_B = p_C \quad (7); \quad \frac{V_B}{T_B} = \frac{V_C}{T_C} \quad (8)$$

$$p_D = p_A \quad (9); \quad \frac{V_D}{T_D} = \frac{V_A}{T_A} \quad (10)$$

Din relațiile de mai sus se obțin coordonatele  $P-V-T$  ale punctelor :  $B(2p_A; V_A; 2T_A)$ ,  $C(2p_A; 1,5V_A; 3T_A)$ ,  $D(p_A; 1,5V_A; 1,5T_A)$ .

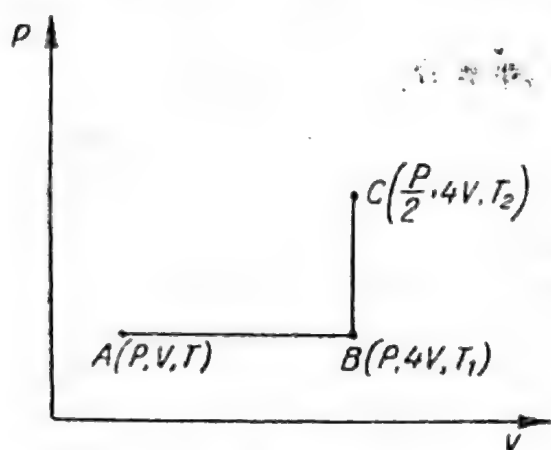


Fig. V

6. O masă  $m = 160 \text{ g}$  de oxigen se află la presiunea  $p = 10^6 \text{ N/m}^2$  și temperatura  $t = 310^\circ\text{C}$ . Gazul este supus mai întâi unei transformări izobare pînă la un volum de patru ori mai mare și apoi unei transformări izocore, astfel încît presiunea se micșorează de două ori (fig. V). Să se determine parametri stării finale.

Admitere Institutul de Petrol,  
Gaze și Geologie 1973

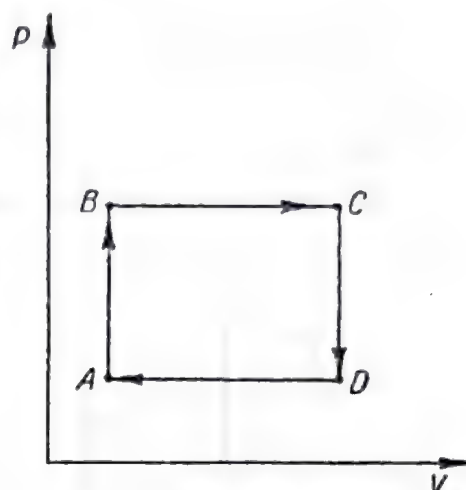


Fig. IV

R. Parametrii  $P-V-T$  ai stării finale sînt :  $C\left(\frac{P}{2}; 4V; T_2\right)$  sau  $C(5 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2; 53,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3; 640 \text{ K})$ .

7. Într-un tub barometric, deasupra coloanei de mercur care are înălțimea  $h_1$ , se găsește o masă de aer (fig. VI).

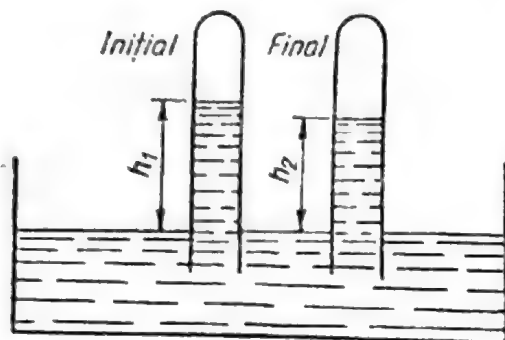


Fig. VI

Dacă se mai introduce în camera barometrică tot atît aer cît era inițial, atunci volumul său crește cu  $\frac{1}{n}$  din valoarea sa anterioară, iar coloana de mercur scade la o înălțime  $h_2$ . Să se calculeze presiunea exterioară  $H$ , știind că a rămas constantă tot timpul.

Olimpiada de fizică 1973

R. Ecuația de stare a aerului este inițial :

$$p_1 V_1 = \frac{m}{M} RT \quad (1)$$

În starea finală, masa gazului se dublează, iar volumul devine  $V_2 = 2V_1$ . Rezultă relația :

$$p_2 V_2 = \frac{2m}{M} RT \quad (2)$$

În ambele stări presiunea atmosferică  $H$  este echilibrată de presiunea gazului din camera barometrică + presiunea coloanei de mercur :

$$p_1 + h_1 = H \quad (3); \quad p_2 + h_2 = H \quad (4)$$

Din egalitățile de mai sus se obține :

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{H - h_1}{H - h_2} = \frac{n+1}{2n}$$

De unde :

$$H = \frac{2n}{n-1} h_1 - \frac{n+1}{n-1} h_2$$

8. Într-un cilindru închis cu lungimea  $l = 1 \text{ m}$  și cu secțiunea  $S = 2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$ , plin cu oxigen, se află un piston mobil. Pistonul se află la mijlocul cilindrului, iar gazul aflat în cele două compartimente se află la  $0^\circ\text{C}$  și presiunea atmosferică normală  $p_0 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ . Se deplasează pistonul cu  $\Delta l = 0,4 \text{ m}$  față de poziția inițială. a) ce presiune are gazul în fiecare compartiment ? ; b) ce masă de oxigen tre-



buie să iasă dintr-unul din compartimente pentru ca pistonul lăsat liber să nu se deplaseze ?

(Se consideră temperatura constantă, grosimea pistonului neglijabilă iar oxigenul gaz perfect.)

Admitere Institutul Politehnic Iași 1972

R. Transformările descrise sînt arătate în figura VII.

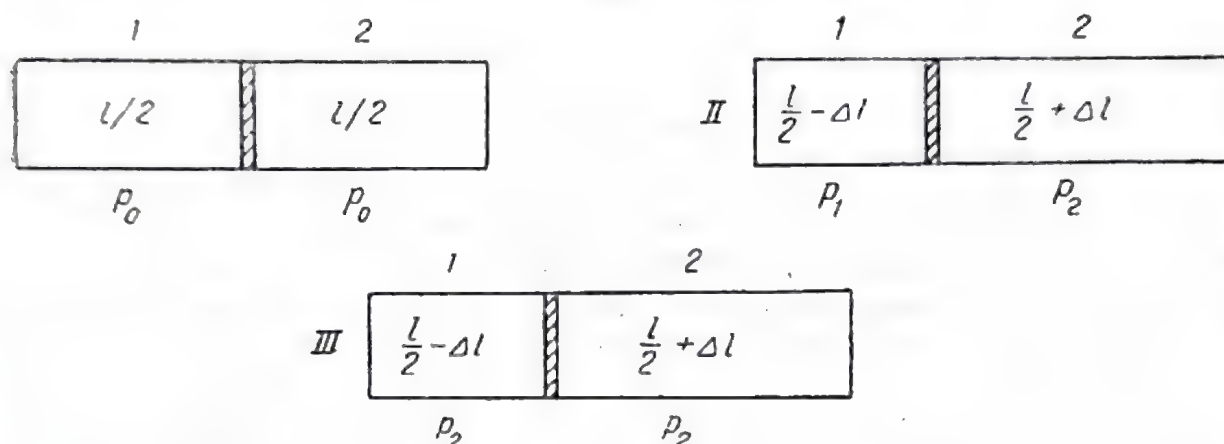


Fig. VII

a. Transformarea (I)  $\rightarrow$  (II) este, pentru fiecare compartiment, o izotermă. Volumul inițial al gazului din fiecare compartiment este  $V_0 = \frac{l}{2} S$ . Volumul compartimentului 1 în starea (III) este:  $V_1 = \left(\frac{l}{2} - \Delta l\right) S$ , iar al compartimentului 2:  $V_2 = \left(\frac{l}{2} + \Delta l\right) S$ . Din ecuația izotermei  $p_0 V_0 = p_1 V_1$  se obține  $p_1 = \frac{p_0 l}{l - 2\Delta l} = 5,065 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ .

Din izoterma  $p_0 V_0 = p_2 V_2$  rezultă de asemenea  $p_2 = \frac{p_0 \cdot l}{l + 2\Delta l} = 0,562 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ .

b. Pentru ca pistonul să nu se deplaseze trebuie ca presiunile în cele două compartimente să fie egale, ceea ce se realizează prin eliminarea a  $\Delta m$  grame de oxigen din compartimentul 1 (starea III). În starea (II), ecuația de stare a oxigenului din compartimentul 1 este  $p_1 V_1 = \frac{m}{M} RT$ , iar starea în (III) este  $p_2 V_1 = \frac{m'}{M} RT$ .

Prin scăderea egalităților de mai sus se obține:

$$\Delta m = m - m' = \frac{(p_1 - p_2) V_1 M}{RT} = \frac{2p_0 l \Delta l S}{l + 2\Delta l} \cdot \frac{M}{RT} \approx 0,125 \text{ g.}$$

9. Pentru determinarea maselor moleculare ale substanțelor gazoase sau volatile se folosește adesea metoda determinării densității vaporilor. Să se deducă o formulă pentru calculul masei moleculare  $M$

a substanței, dacă densitatea sa, măsurată la presiunea  $p$  atm și temperatura  $t^{\circ}\text{C}$ , este  $\rho$ . Totdeauna se poate obține astfel valoarea corectă a masei moleculare? Răspunsul trebuie însoțit de exemple concrete.

Olimpiadă U.R.S.S.

$$\text{R. } pV = \frac{m}{M}RT; \quad pM = \frac{m}{V}RT = \rho RT.$$

De unde :

$$M = \frac{\rho RT}{p}, \text{ în care } T = 273 + t, \langle T \rangle = K.$$

De obicei măsurătorile de densitate a vaporilor se corelează cu alte determinări, datorită posibilității existenței asociațiilor moleculare prin legături de hidrogen (cazul HF) sau a disociației termice (sărurile de amoniu,  $\text{PCl}_5$  etc.) care duc la valori eronate ale masei moleculare.

10. Un balon de sticlă cu volumul de  $255 \text{ cm}^3$  este legat la un manometru diferențial. Balonul deschis este încălzit pînă la  $98^{\circ}\text{C}$ . După stabilirea echilibrului în balon a fost introdusă o fiolă de sticlă conținând  $0,912 \text{ g}$  dintr-o substanță organică volatilă, apoi balonul a fost închis, iar fiola spartă. Creșterea de presiune provocată a fost de  $1,5 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2$ . Să se determine masa moleculară a substanței organice.

R. S. Cehoslovacă 1977

$$\text{R. } M = \frac{mRT}{pV} = \frac{0,912 \cdot 8,31 \cdot 391}{225 \cdot 10^{-6} \cdot 1,5 \cdot 10^4} = 77,47.$$

11. O cantitate de  $300 \text{ mg}$  dintr-o substanță a fost introdusă într-o incintă vidată și adusă în fază gazoasă, măsurîndu-se presiunea la temperatura de  $250^{\circ}\text{C}$ . Procedînd în același mod, dar introducînd  $100 \text{ mg}$  de benzen, presiunea obținută a fost jumătate din cea anterioară. Să se stabilească masa moleculară a primei substanțe.

R. S. Cehoslovacă 1977

R. Ecuații de stare :

— pentru substanța inițială :

$$pV = \frac{m_1 RT}{M_1} \quad (V \text{ este volumul incintei});$$

— pentru benzen :

$$\frac{p}{2} V = \frac{m_2 RT}{M_2}.$$



Prin împărțirea relațiilor de mai sus rezultă :

$$\frac{m_1}{M_1} = \frac{2m_2}{M_2},$$

de unde.

$$M_1 = \frac{m_1 M_2}{2m_2} = 58,5.$$

12. Un balon de sticlă a fost cîntărit succesiv, la aceeași temperatură, astfel : a) vidat, găsindu-se  $m_1 = 200$  g ; b) umplut cu aer la presiunea atmosferică normală, găsindu-se  $m_2 = 204$  g ; c) umplut cu un gaz la presiunea  $p = 1,5 \cdot 10^5$  N/m<sup>2</sup>, găsindu-se  $m_3 = 210$  g. Să se determine masa moleculară a gazului necunoscut, știind că masa moleculară medie a aerului este  $M_{aer} = 29$  g/mol.

Olimpiada de fizică 1971

R. Ecuația de stare pentru cele  $(m_2 - m_1)$  g aer din balon este :

$$p_0 V = \frac{(m_2 - m_1)}{M_{aer}} RT, \text{ (în care } p_0 \approx 1 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2) \quad (1)$$

iar pentru gazul cu masa moleculară  $M$  :

$$pV = \frac{(m_3 - m_1)}{M} RT \quad (2)$$

Prin împărțirea relațiilor (1) și (2) se obține :

$$\frac{p_0}{p} = \frac{m_2 - m_1}{m_3 - m_1} \cdot \frac{M}{M_{aer}} \quad (3)$$

De unde :

$$M = \frac{m_2 - m_1}{m_3 - m_1} \cdot \frac{p_0}{p} \cdot M_{aer} = 48,33.$$

13. Pentru determinarea densității unui gaz s-a procedat în felul următor : s-a umplut un balon mare de sticlă de volum  $V$  cu gazul studiat pînă la o presiune  $p_1$ . Masa balonului plin a fost  $m_1$ . După aceea s-a înlăturat o parte din gaz, pînă ce presiunea a ajuns la  $p_2$ , iar masa balonului cu restul de gaz a fost  $m_2$ . Știind că determinarea s-a făcut la o temperatură  $T$ , să se calculeze densitatea gazului în condiții normale.

Olimpiada de fizică 1974

R. Fie  $M$  masa moleculară a gazului și  $m$  masa balonului vidat (fără gaz). Ecuația de stare este inițial :

$$p_1 V = \frac{m_1 - m}{M} RT \quad (1)$$

După înlăturarea unei părți din gaz, în balon mai rămân  $(m_2 - m)$  grame de gaz :

$$p_2 V = \frac{m_2 - m}{M} RT \quad (2)$$

Scăzând (2) din (1) se obține :

$$M = \frac{m_1 - m_2}{p_1 - p_2} \cdot \frac{RT}{V} \quad (3)$$

de unde

$$\rho^0 = \frac{p_0 M}{RT_0} = \frac{m_1 - m_2}{p_1 - p_2} \cdot \frac{T}{VT_0} \quad (\text{în care } T_0 = 273 \text{ K, } p_0 = 1 \text{ atm}),$$

14. Un recipient de oțel cu pereții groși este plin cu clor lichid ( $\rho = 1,55 \text{ g/cm}^3$ ). Care va fi presiunea în interiorul recipientului dacă acesta ar fi încălzit la  $400^\circ\text{C}$  ?

R. Masa de clor din recipientul de volum  $V$  litri este :  $m = V \cdot \rho$  ( $\rho = 1550 \text{ g/l}$ ). La  $400^\circ\text{C}$  clorul se află în întregime în stare gazoasă :

$$pV = \frac{m}{M} RT = \frac{V\rho}{M} RT, \quad p = \frac{\rho RT}{M} \cong 1205 \text{ atm.}$$

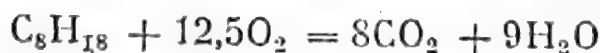
15. Într-un recipient de volum  $38,2 \text{ l}$  se ard complet  $100 \text{ g}$  izooctan cu oxigen pur în exces. Presiunea este inițial de  $10 \text{ atm}$ , la  $25^\circ\text{C}$ . Să se calculeze presiunea în vas după reacție și răcire la  $25^\circ\text{C}$ . Indicație : se consideră valabile legile gazelor ideale, se neglijează solubilitatea gazelor în apă și tensiunea de vapori a apei la  $25^\circ\text{C}$ .

R. D. Germană 1976

R. Inițial în recipient erau  $n = \frac{100}{114}$  moli  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  și  $n'$  moli  $\text{O}_2$ . La  $25^\circ\text{C}$  izooctanul este lichid și volumul său se poate neglija. Ecuația de stare pentru oxigen este inițial :

$$pV = n'RT \quad (1)$$

După ardere



și condensarea apei (al cărui volum se neglijează), rezultă un amestec gazos format din  $8n$  moli  $\text{CO}_2$  și excesul de oxigen,  $(n' - 12,5n)$  moli. Deci :

$$p_1 V = (8n + n' - 12,5n)RT \quad (2)$$

Se elimină  $n'$  între relațiile (1) și (2) și se obține :

$$p_1 = p - \frac{4,5nRT}{V} = 7,47 \text{ atm.}$$



16. Temperatura gazelor rezultate la explozia trinitrofenolului este în primul moment  $2500^{\circ}\text{C}$ . Să se calculeze presiunea care se produce când 1 kg trinitrofenol explodează într-un recipient cu pereți foarte groși de oțel, cu capacitatea de un litru.

Olimpiadă 1970

R. 1 kg de trinitrofenol  $\left(n = \frac{1000}{229} = 4,367 \text{ moli}\right)$  se descompune exploziv



cu obținerea a  $n' = \frac{4,367}{2} (3+1+12+2) = 39,303 \text{ moli amestec gazos}$ .

$$p = \frac{n'RT}{V} = 8\,936,95 \text{ atm}$$

S-a considerat că se aplică legile gazelor perfecte și nu s-au luat în considerare eventualele reacții  $\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ ,  $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO}_2$  etc.).

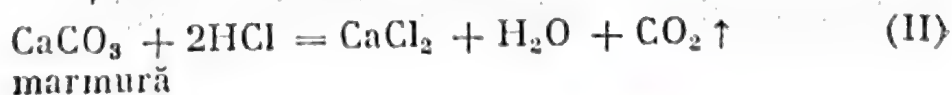
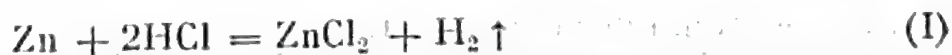
17. Într-un recipient ermetic închis se găsesc  $10^{20}$  particule la temperatură ridicată. Condițiile păstrându-se aceleași, se mai introduc alte  $10^{20}$  particule. Se constată că presiunea a rămas constantă. Cum se poate explica acest aparent paradox?

R. Presiunea din recipient este funcție de numărul de ciocniri pe care le execută particulele pe suprafața recipientului (deci depinde de numărul de particule din recipient). Prin urmare, la dublarea numărului de particule ar fi de așteptat că presiunea să se dubleze. Cum însă presiunea rămâne constantă, înseamnă că numărul de particule din recipient nu s-a modificat (!?). Singura explicație ar fi că a avut loc o reacție chimică care a făcut ca din două particule să se formeze una singură (deci particulele introduse ulterior diferă chimic de primele și reacționează complet cu ele). Schema reacției care a avut loc este:  $A + B = AB$ .

18. Două vase de  $250 \text{ cm}^3$  care conțin câte 100 g soluție 20% de HCl sînt în echilibru pe talerele unei balanțe. Într-unul din vase se introduc 20 g de Zn metalic iar în celălalt 20 g de marmură. Rămîne balanța în echilibru după încetarea reacțiilor? Rămîne balanța în echilibru după introducerea Zn și marmurei, dacă la gîtul vaselor se fixează etanș baloane de cauciuc perfect elastice?

U.R.S.S. 1979

R. Reacții:



Soluțiile inițiale conțin 20 g HCl ( $\frac{20}{36,5} = 0,548$  moli); în 20 grame Zn sînt  $\frac{20}{65,5} = 0,305$  at-g iar în 20 g  $\text{CaCO}_3$  sînt 0,2 moli. Se observă că Zn este în exces față de HCl (conform reacției (I)). După consumarea întregii cantități de HCl, se degajă  $\frac{0,548}{2} = 0,274$  moli  $\text{H}_2$  (0,548 g sau  $0,274 \cdot V_m$  l).

HCl este în exces față de marmură, iar în urma reacției (II) se degajă 0,2 moli  $\text{CO}_2$  (8,8 g sau  $0,2 \cdot V_m$  l).

Masa vaselor deschise scade cu masa gazelor degajate în aer. Deoarece

$$m_{\text{CO}_2} \uparrow < m_{\text{H}_2} \uparrow$$

rezultă că balanța se dezechilibrează.

Masa vaselor etanșate cu baloanele de cauciuc rămîne evident aceeași după reacții. Însă, conform legii lui Arhimede, asupra balonului cu hidrogen ( $\rho_{\text{H}_2} \ll \rho_{\text{aer}}$ ,  $V_{\text{H}_2} > V_{\text{CO}_2}$ ) acționează o forță ascensională mai mare. Rezultă deci că balanța se va dezechilibra și în acest caz (se înclină spre vasul în care s-a introdus marmură).

### 1.4.2. Starea solidă

1. Se dau următoarele substanțe: aluminiu, acid clorhidric, clorură de sodiu și diamant. Să se precizeze: a) ce tip de cristale formează fiecare din aceste substanțe; b) proprietățile caracteristice ale cristalelor respective.

Olimpiadă 1973

R. a) Al — rețea metalică, HCl — rețea moleculară, NaCl — rețea ionică, diamant — rețea atomică; b) vezi [4] p. 116.

2. Cum se poate deosebi experimental un compus avînd o rețea moleculară de un compus care are o rețea ionică sau atomică (covalentă)?

R. P. Ungară 1975

R. În cazul rețelelor moleculare, temperaturile de topire și de fierbere sînt foarte scăzute, densitățile mici, tensiunile de vaporizări mari, deoarece între molecule există forțe foarte slabe (van der Waals), (vezi [4] p. 116).

3. Calculați ce parte (în procente) din volumul cristalului este ocupat de atomii de zinc, dacă raza lor atomică este  $r = 1,4 \text{ \AA}$ , iar densitatea zincului metalic este  $\rho = 7,1 \text{ g/cm}^3$  ( $A_{\text{Zn}} = 65,37$ ).

Olimpiadă U.R.S.S.



R. Volumul unui atom de zinc considerat sferic este  $\frac{4}{3} \pi r^3$ , iar volumul total al atomilor dintr-un atom-gram de zinc este :

$$V_t = \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot \mathcal{N} \quad (1)$$

Volumul real al unui at-g de zinc este însă :

$$V_r = \frac{m}{\rho} = \frac{A_{Zn}}{\rho} \quad (2)$$

Procentul de umplere a cristalului este :

$$\frac{V_t}{V_r} \cdot 100 = \frac{4\pi r^3 \mathcal{N} \rho}{3A_{Zn}} \cdot 100 = 67,98\%.$$

4. Celula elementară a unui cristal de NaCl este reprezentată printr-un cub cu latura  $a = 5,628 \text{ \AA}$ . În figura VIII sînt desenate pozițiile ocupate de atomii de sodiu (●) și cele ocupate de atomii de clor (○). Un cristal de NaCl este reprezentat printr-un ansamblu de astfel de celule elementare. Masa atomică a sodiului este 23, cea a clorului este 35,5 iar densitatea NaCl este  $\rho = 2,168 \text{ g/cm}^3$ . Să se determine numărul lui Avogadro și să se dea toate explicațiile necesare.

Olimpiada Internațională de Fizică 1971

R. Densitatea clorurii de sodiu se determină făcînd raportul dintre masa celulei elementare și volumul acesteia. În acest scop trebuie determinat numărul atomilor ce alcătuiesc celula elementară. Rețeaua NaCl este cubică centrasă avînd și fețe centrate.

Ionii  $\text{Cl}^-$  ocupă mijlocul muchiilor cubului și centrul acestuia, iar ionii  $\text{Na}^+$  ocupă vîrfurile cubului și centrele fețelor (sau invers). Deci fiecare ion  $\text{Cl}^-$  este înconjurat în prima vecinătate de 6 ioni  $\text{Na}^+$  și invers. Astfel, cei 8 ioni  $\text{Na}^+$  din vîrfurile cubului aparțin simultan la 8 cuburi; pentru 1 cub revenind  $8 \cdot \frac{1}{8} = 1$  ion  $\text{Na}^+$ . La aceștia se adaugă

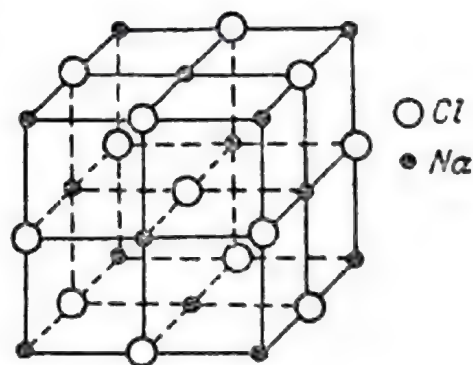


Fig. VIII

ionii de pe mijlocul celor 6 fețe. Cum fiecare față aparține la două cuburi, înseamnă că într-o celulă sînt  $6/2 = 3$  ioni  $\text{Na}^+$ . Deci celula conține în total 4 ioni  $\text{Na}^+$ . Fiecare ion  $\text{Cl}^-$  de pe mijlocul muchiilor aparține simultan la 4 celule, fiecărei celule revenindu-i (sînt 12 muchii),  $12 \cdot \frac{1}{4} = 3$  ioni  $\text{Cl}^-$ .

La aceștia se adaugă ionul central. Deci celula elementară a NaCl conține 4 ioni  $\text{Na}^+$  și 4 ioni  $\text{Cl}^-$  (4 „molecule” NaCl). Masa moleculară a NaCl

este :  $M = A_{Na} + A_{Cl} = 58,5$  ; deci „o moleculă” NaCl cântărește :  $\frac{M}{\mathcal{N}}$  grame.  $\rho = \frac{m_{\text{celula}}}{V_{\text{celula}}} = \frac{4(M/\mathcal{N})}{a^3}$ . De unde  $\mathcal{N} = \frac{4 \cdot M}{\rho \cdot a^3} = 6,065 \cdot 10^{23}$ .

5. Să se calculeze ce parte din volumul cristalului este ocupat într-o rețea : a) cubică simplă (figura IX) ; b) cubică centrată intern (figura X). Atomii sînt asimilați cu sfere egale, rigide și tangente.

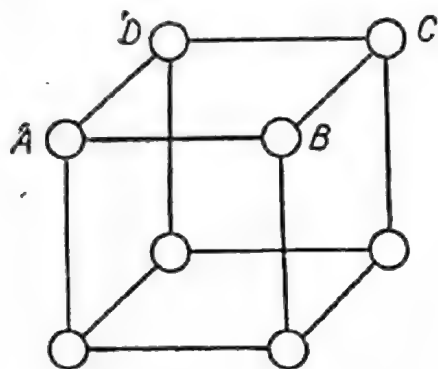


Fig. IX

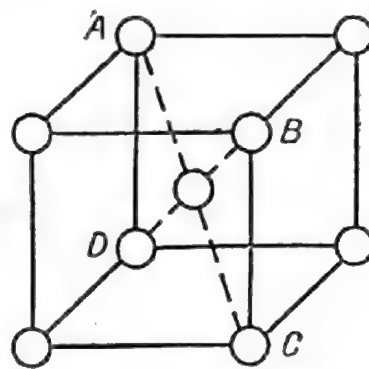


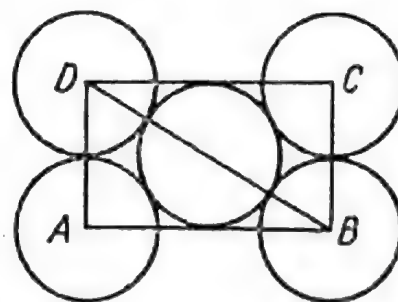
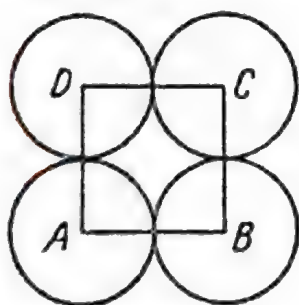
Fig. X

R. a)  $V_{\text{celula}} = a^3$

$$V_{\text{at}} = \frac{4\pi r^3}{3} = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{a}{2}\right)^3$$

Este ocupat :  $\frac{\frac{4\pi}{3} \left(\frac{a}{2}\right)^3}{a^3} \cdot 100 = 47,5\% \frac{1}{2}$  din spațiu

(unei celule îi revine  $8 \cdot \frac{1}{8} = 1$  atom);



b)  $AD = BC = a = 2r$  ;  $AB = a\sqrt{2}$  (diagonala pătratului) ;  $AC = 4r$  ;  $AC^2 = AD^2 + DC^2 = 3a^2$  ;  $AC = a\sqrt{3} = 4r$ .

Este ocupat  $\frac{2 \cdot \frac{4\pi}{3} \left(\frac{a\sqrt{3}}{4}\right)^3}{a^3} = 68\%$

(unei celule îi revin  $1 + 8 \cdot \frac{1}{8} = 2$  atomi).



## 2. Aplicațiile legilor ponderale ale chimiei. Calculule chimice

### 2.1. Stabilirea coeficienților ecuațiilor chimice cu ajutorul legii conservării masei

1. Să se stabilească pe cale algebrică coeficienții ecuației chimice următoare :



R. Coeficienții ecuației se stabilesc pe baza legii conservării masei : numărul de atomi de o anumită specie ce intră într-o reacție chimică trebuie să fie egal cu numărul atomilor de aceeași specie ce rezultă din reacție.



— atomii de Mn din  $\text{MnO}_2$  se regăsesc în  $\text{MnCl}_2$  :

$$x_1 = y_1 \quad (1)$$

— atomii de Cl intră în reacție în compoziția HCl, regăsindu-se în  $\text{MnCl}_2$  și  $\text{Cl}_2$  :

$$x_2 = 2y_1 + 2y_2 \quad (2)$$

— oxigenul din  $\text{MnO}_2$  se regăsește în apă :

$$2x_1 = y_3 \quad (3)$$

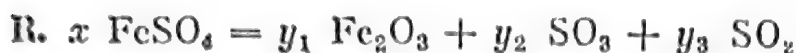
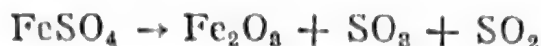
— hidrogenul, inițial în HCl, se regăsește în  $\text{H}_2\text{O}$  :

$$x_2 = 2y_3 \quad (4)$$

Ecuațiile (1), (2), (3), (4), formează împreună un sistem de 4 ecuații cu 5 necunoscute care este deci nedeterminat. De aceea se acordă lui  $x_1$  o valoare arbitrară (minimă) astfel încât celelalte necunoscute să rezulte numere naturale :  $x_1 = 1$ ,  $y_1 = 1$ ,  $y_2 = 2$ ,  $x_2 = 4$ ,  $y_3 = 1$ . Ecuația echilibrată arată astfel :



2. Să se stabilească pe cale algebrică coeficienții ecuației chimice următoare :



Pentru Fe :  $x = 2y_1$  ; pentru S :  $x = y_2 + y_3$  ; pentru O :  $4x = 3y_1 + 3y_2 + 2y_3$  ; pentru  $y_1 = 1$  arbitrar rezultă  $x = 2$  și

$$\begin{cases} y_2 + y_3 = 2 \\ 3y_2 + 2y_3 = 5 \end{cases} \quad \text{de unde : } y_2 = y_3 = 1.$$

Ecuația calculată este :  $2 \text{ FeSO}_4 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3 + \text{SO}_2$

3. Să se stabilească pe cale algebrică coeficienții ecuațiilor chimice următoare :



## 2.2. Stabilirea formulelor chimice ale substanțelor

1. Un oxid al azotului a dat la analiză un conținut de 30,43% N. Să se determine formula compusului cunoscând masa moleculară  $M = 92$  a acestuia.

R. a) 100 g oxid conțin 30,43 g N și  $100 - 30,43 = 69,57$  g O. Se calculează numărul de at-g de fiecare element din aceste cantități :

$$\text{N} = \frac{30,43}{14} = 2,17 ; \quad \text{O} = \frac{69,57}{16} = 4,34.$$

Raportul atomic de combinare N : O este 2,17 : 4,34, adică în numere întregi 1 : 2. Formula brută a oxidului este deci  $\text{NO}_2$ , iar formula moleculară  $(\text{NO}_2)_n$ . Masa moleculară a compusului este  $46n = 92$ , de unde rezultă  $n = 2$ . Formula moleculară este deci  $(\text{NO}_2)_2$ , adică  $\text{N}_2\text{O}_4$  ;

b) fie  $\text{N}_x\text{O}_y$  formula compusului ( $x, y$  sînt numere naturale, adică întregi și pozitive), cu masa moleculară  $M = 92$ . Substanța conține :

$$\text{N}\% = \frac{14x}{M} \cdot 100 = 30,43 \quad (1) ; \quad \text{O}\% = \frac{16y}{M} \cdot 100 = 69,57 \quad (1')$$



Prin eliminarea lui  $M$  din egalitățile (1) și (1') se obține :

$$\frac{14x}{30,43} = \frac{16y}{69,57} = \frac{M}{100} \quad (2)$$

Relațiile de tip (1) și (2) pot fi evident generalizate pentru un compus conținând  $i$  elemente, rezultând proporționalitatea dintre compoziția moleculară și compoziția procentuală (legea Proust).

2. O sare de amoniu a dat la analiză următoarea compoziție procentuală : 36,84% N, 42,10% S, 15,78% C. Determinați formula sării.

R. Sarea conține cationul  $\text{NH}_4^+$ , deci are în compoziție și hidrogen :

$$\text{H}\% = 100 - (36,84 + 42,20 + 15,78) = 5,28.$$

Fie  $\text{N}_x\text{H}_y\text{S}_z\text{C}_v$  ( $x, y, z, v \in \mathbb{N}$ ) formula sării. Rezultă relațiile :

$$\frac{14x}{36,84} = \frac{y}{5,28} = \frac{32z}{42,10} = \frac{12v}{15,78} \quad (1)$$

Într-o moleculă de sare trebuie să intre cel puțin 4 atomi de H, corespunzând unei grupări  $\text{NH}_4^+$ . Se face în relația (1)  $y = 4$  și se obține :  $x = 2, z = 1, v = 1$ . Formula este  $\text{N}_2\text{H}_4\text{SC}$ ; punind în evidență ionul amoniu rezultă :  $\text{NH}_4\text{SCN}$  — (tiocianat de amoniu).

3. Un hidrat al azotului de calciu conține 11,86% azot. Care este numărul de molecule de apă de cristalizare ?

R. Formula hidratului este :  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , și conține :

$$\text{N}\% = \frac{2 \cdot 14 \cdot 100}{164 + 18x} = 11,86 \text{ de unde } x = 4, \text{ Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}.$$

4. Într-un vas închis se găsește 1 g fier și 1 g oxigen la presiunea  $p_0 = 3,5$  atm. După arderea completă a fierului și răcire la temperatura inițială, presiunea în vas devine  $p_1 = 2,17$  atm. Determinați formula oxidului obținut. Scrieți ecuația reacției respective.

Olimpiadă U.R.S.S.

R. Ecuații de stare :

$$\text{— inițial : } p_0 V = n_0 RT \text{ (unde } n_0 = 1/32 \text{ moli } \text{O}_2) \quad (1)$$

$$\text{— final : } p_1 V = n_1 RT \quad (2)$$

Pentru oxidarea fierului după ecuația :



S-au folosit  $\Delta n = n_0 - n_1$  moli oxigen ( $2\Delta n$  atomi oxigen).  
Se rezultă din împărțirea relațiilor (1) și (2) :

$$\frac{p_0}{p_1} = \frac{n_0}{n_1}; \quad \frac{p_0}{p_1 - p_0} = \frac{n_0}{n_1 - n_0}; \quad \Delta n = n_0 - n_1 = n_0 \cdot \frac{p_0 - p_1}{p_0} = \frac{1}{32} \cdot \frac{p_0 - p_1}{p_0}$$

$$\text{În oxidul } \text{Fe}_x\text{O}_y \text{ există raportul atomic } \text{Fe} : \text{O} = x : y = \frac{1}{56} : 2\Delta n = \frac{32 \cdot p_0}{56 \cdot 2(p_0 - p_1)} \approx 0,75 = \frac{3}{4} \cdot x : y = 3 : 4. \text{ Formula oxidului este } \text{Fe}_3\text{O}_4.$$

5. La arderea completă a unei cantități de hidrocarbură s-au obținut 4,4 g  $\text{CO}_2$  și 2,7 g  $\text{H}_2\text{O}$ . Să se determine formula moleculară a acestei hidrocarburi, cunoscându-se masa sa moleculară  $M = 30$ .

R. O hidrocarbură este un compus organic care conține numai carbon și hidrogen. Fie  $\text{C}_x\text{H}_y$  ( $x, y \in \mathbb{N}$ ) formula ei. Prin arderea hidrocarburi, carbonul din hidrocarbură formează  $\text{CO}_2$  iar hidrogenul  $\text{H}_2\text{O}$ . Într-un mol  $\text{CO}_2$  (44 g) sînt 12 g C; în 4,4 g vor fi deci  $4,4 \cdot \frac{12}{44} = 1,2$  g C. În 2,7 g apă sînt 0,3 g H. Se poate scrie deci:

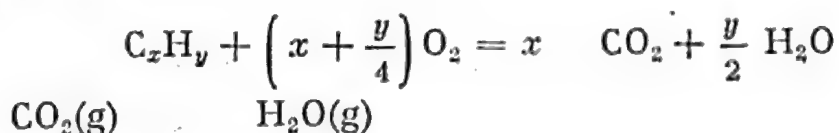
$$\frac{12x}{1,2} = \frac{y}{0,3} = \frac{12x + y}{1,2 + 0,3} = \frac{M}{1,5} = \frac{30}{25}; x = 2, y = 6.$$

Formula moleculară este  $\text{C}_2\text{H}_6$ .

6. În urma combustiei totale a unei hidrocarburi rezultă 0,66 g  $\text{CO}_2$  și 0,36 g  $\text{H}_2\text{O}$ . Scrieți formula acestei hidrocarburi.

R. P. Ungară 1975

R. Ecuația reacției de ardere în oxigen a hidrocarburi  $\text{C}_x\text{H}_y$  ( $x, y \in \mathbb{N}$ ) este:



$$\begin{vmatrix} 44x & 18 \cdot \frac{y}{2} \\ 0,66 & 0,36 \end{vmatrix} = 0 \text{ (vezi problema 2.3.-9)}$$

Rezultă  $\frac{x}{y} = \frac{3}{8}$ . Hidrocarbura are deci formula  $\text{C}_3\text{H}_8$  (propanul).

7. 1,75 g dintr-o hidrocarbură cu un conținut de 14,29% H ocupă, la  $20^\circ\text{C}$  și 1 atm, un volum de 1 l. Care este formula moleculară a hidrocarburi?

R. P. Ungară 1970

R. Masa moleculară a hidrocarburi  $\text{C}_x\text{H}_y$  ( $x, y \in \mathbb{N}$ ) este:

$$M = \frac{mRT}{pV} = 42.$$

$$\frac{12x}{100 - 14,29} = \frac{y}{14,29} = \frac{42}{100};$$

$$x = 3, y = 6 \text{ (C}_3\text{H}_6\text{)}.$$



8. O hidrocarbură a dat la analiză 92,3% C și 7,7% H. 0,265 g din această hidrocarbură ocupă la 99°C și 733 mm Hg un volum de 105 cm<sup>3</sup>. Să se determine formula moleculară a hidrocarburii.

R. P. Ungară 1975

R. Masa moleculară a hidrocarburii C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> (x, y ∈ N) este :

$$M = \frac{mRT}{pV} = 79,92$$

$$\frac{12x}{92,3} = \frac{y}{7,7} = \frac{79,92}{100} ; x = 6,14 \approx 6 ; y = 6,15 \approx 6.$$

Formula moleculară este C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, cu masa moleculară corectă 78.

9. Pentru arderea a 4 moli dintr-un gaz necunoscut, au fost necesari 3 moli de oxigen. Ca rezultat al reacției s-au format 2 moli de azot și 6 moli de apă. Să se stabilească formula gazului necunoscut.

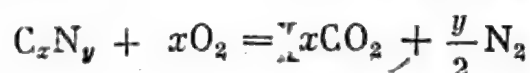
Olimpiadă U.R.S.S.

R. În 6 moli apă intră 6 at-g oxigen (3 moli) și 12 at-g H. Oxigenul folosit pentru ardere (3 moli) se regăsește complet în apă, deci substanța analizată conține exclusiv H și N. În 4 moli compus supus analizei intră 2·2 = 4 at-g N și 12 at-g H. La 1 mol vor reveni 1 at-g N și 3 at-g H. Formula gazului este deci NH<sub>3</sub>.

10. La aprinderea amestecului compus dintr-un mol de gaz necunoscut și 2 moli O<sub>2</sub>, s-au format 2 moli CO<sub>2</sub> și 1 mol N<sub>2</sub>. Determinați formula gazului necunoscut.

Olimpiadă U.R.S.S.

R. Deoarece tot oxigenul folosit pentru arderea compusului se regăsește în CO<sub>2</sub>, rezultă că substanța supusă arderii conține numai C și N. Ecuația de ardere a compusului C<sub>x</sub>N<sub>y</sub> (x, y ∈ N) este :



$$1 \text{ mol} \quad x \text{ moli} \quad x \text{ moli} \quad \frac{y}{2} \text{ moli}$$

Oxigenul folosit : x = 2 moli ; azotul rezultat :  $\frac{y}{2} = 1$  mol ;  
x = 2 ; y = 2. Gazul necunoscut are formula C<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (dicianul).

11. Prin descompunerea totală a 4 moli substanță C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub>N<sub>u</sub> se obțin 659,6 l amestec gazos. Prin condensarea vaporilor de apă mai rămân 425,6 l, care se reduc după absorbția CO<sub>2</sub> într-o soluție alcalină,

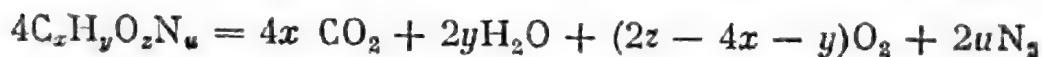
la 156,8 l.  $\frac{1}{7}$  din acest gaz este oxigen și restul azot. Să se determine formula moleculară a compusului. (Toate volumele sînt măsurate în condiții normale).

R. P. Ungară 1975

R. a. În urma descompunerii se obțin  $659,6 - 425,6 = 224$  l vapori de apă (10 moli);  $425,6 - 156,8 = 266,8$  l  $\text{CO}_2$  (12 moli);  $156,8 \cdot \frac{1}{7} = 22,4$  l  $\text{O}_2$  (1 mol) și  $156,8 \cdot \frac{6}{7} = 154,4$  l  $\text{N}_2$  (6 moli). 4 moli substanță conțin deci:  $2 \cdot 10 = 20$  at-g H;  $10 + 2 \cdot 12 + 1 \cdot 2 = 36$  at-g O; 12 at-g C;  $6 \cdot 2 = 12$  at-g N. La un mol vor reveni deci: 5 at-g H, 9 at-g O, 3 at-g C; 4 at-g N.

Formula moleculară a compusului este  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3$ .

b. Ecuația reacției de descompunere a compusului  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{N}_u$  este:



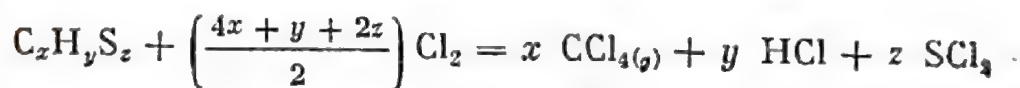
de unde:  $4x = 12$ ;  $2y = 10$ ;  $2z - 4x - y = 1$ ;  $2u = 6$ ;

$$x = 3; y = 3; z = 9; u = 3 \text{ (C}_3\text{H}_3\text{O}_9\text{N}_3\text{)}.$$

12. Prin arderea în 100 l clor a 0,25 moli dintr-un compus organic ce conține carbon, hidrogen și sulf se obțin 54,75 g HCl, 11,20 l  $\text{CCl}_4$  (g), diclorură de sulf  $\text{SCl}_2$  și rămîn neconsumați 55,2 l de clor. (Toate volumele sînt măsurate în condiții normale). Să se determine formula moleculară a acestui compus.

R. P. Ungară 1975

R. Fie  $\text{C}_x\text{H}_y\text{S}_z$  formula compusului ( $x, y, z \in \mathbb{N}$ ).



La arderea a 0,25 moli de compus se consumă:

$$0,25 \cdot 22,4 \cdot \left( \frac{4x + y + 2z}{2} \right) = 100 - 55,2 = 44,8 \text{ l Cl}_2 \quad (1)$$

și se obține

$$0,25 \cdot 36,5 \cdot y = 54,75 \text{ g HCl} \quad (2)$$

și

$$0,25 \cdot 22,4 \cdot x = 11,2 \text{ l CCl}_4(\text{g}) \quad (3)$$

Soluțiile sistemului (1), (2) și (3) sînt:  $x = 2$ ,  $y = 6$ ,  $z = 1$ . Formula combinației este  $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$ .



13. La analiza a 0,2200 g de substanță organică volatilă s-au format prin ardere în oxigen 0,1950 g  $\text{CO}_2$  și 0,0804 g  $\text{H}_2\text{O}$ . Pe de altă parte din 0,1320 g de substanță s-au obținut 0,3822 g  $\text{AgCl}$ . 0,1089 g de substanță ocupă la  $135^\circ\text{C}$  și  $1,022 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$  un volum de  $37,15 \text{ cm}^3$ .

Pe baza rezultatelor analizei să se stabilească formula substanței analizate.

R. S. Cehoslovacă 1977

R. În 0,2200 g compus sînt  $0,1950 \cdot \frac{12}{44} = 0,0532 \text{ g C}$  și  $0,0804 \cdot \frac{2}{18} = 0,0089 \text{ g H}$ . Deoarece substanța a dat la analiză  $\text{AgCl}$ , înseamnă că în compoziția ei poate intra argint, clor sau argint și clor. Însă cum substanța este volatilă, ea nu poate conține argint (un metal greu), ci numai clor :

$$\frac{0,2200}{0,1320} \cdot 0,3822 \cdot \frac{35,5}{143,5} = 0,1576 \text{ g clor}$$

Substanța nu conține oxigen :

$$m_{\text{C}} + m_{\text{H}} + m_{\text{Cl}} = 0,0532 + 0,0089 + 0,1577 = 0,2197 \approx 0,2200 \text{ g}$$

Masa moleculară a substanței  $\text{C}_x\text{H}_y\text{Cl}_z$  ( $x, y, z \in \mathbb{N}$ ) este

$$M = \frac{mRT}{pV} = 97,24. \text{ Rezultă relațiile :}$$

$$\frac{12x}{0,0532} = \frac{y}{0,0089} = \frac{35,5z}{0,1576} = \frac{97,24}{2200} ; x = 2, y = 4, z = 2.$$

Formula compusului analizat este  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ .

14. Prin analiza unei combinații organice cu masa moleculară 226,08 s-au obținut următoarele rezultate : 31,88% C ; 2,23% H ; 14,19% S ; 24,15% O ; 6,20% N și 31,37% Cl. a) care conținut procentual este incorect ? b) să se determine formula moleculară a substanței.

R. P. Bulgaria 1973

R. Fie  $\text{C}_x\text{H}_y\text{S}_z\text{O}_u\text{N}_t\text{Cl}_v$  ( $x, y, z, u, t, v \in \mathbb{N}$ ) formula compusului. Rezultă, folosind metoda obișnuită, relațiile :

$$\frac{12x}{31,88} = \frac{y}{2,23} = \frac{32z}{14,19} = \frac{16v}{24,15} = \frac{14t}{6,20} = \frac{35,5v}{31,37} = \frac{226,08}{100}$$

cu soluțiile :  $x = 6,006$  ;  $y = 5,041$  ;  $z = 1,002$  ;  $u = 3,412$  ;  $t = 1,001$  ;  $v = 1,997$ . Se observă că pentru toate valorile, cu excepția lui  $u$ , diferența pînă la numărul întreg este suficient de mică pentru a fi negli-

ată. Deci determinarea oxigenului a fost incorectă; de aceea conținutul procentual de oxigen al compusului se determină prin diferență:  $100 - (31,88 + 2,23 + 14,19 + 6,20 + 31,37) = 14,13\%$ .

$$\frac{16u}{14,13} = \frac{226,08}{100}, \quad u = 1,996 \approx 2.$$

Formula moleculară a compusului este:  $C_6H_5SO_2NCl_2$ .

15. Compusul unui element  $\mathcal{R}$  cu hidrogenul conține  $q_1 = 17,64\%$  hidrogen, iar compusul aceluiași element cu oxigenul conține  $q_2 = 69,56\%$  oxigen. Care este elementul  $\mathcal{R}$  și despre ce combinații ale sale este vorba?

R. Formulele celor două combinații sînt  $\mathcal{R}H_x$  și respectiv  $\mathcal{R}_2O_y$  ( $x, y \in \mathbb{N}$ ). Valența maximă față de hidrogen este 4. Deci:

$$x \in \{1, 2, 3, 4\} \quad (1)$$

Valența maximă față de oxigen este 8; rezultă:

$$y \in \{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8\} \quad (2)$$

Dacă  $A$  este masa atomică a elementului  $\mathcal{R}$  rezultă că:

—  $\mathcal{R}H_x$  conține:

$$H\% = q_1 = \frac{x}{A + x} 100; \quad (3)$$

—  $\mathcal{R}_2O_y$  conține:

$$O\% = q_2 = \frac{16y}{A + 16y} 100. \quad (4)$$

Prin eliminarea lui  $A$  între relațiile (3) și (4) se obține:

$$x = \frac{8 \cdot q_1(100 - q_2)}{q_2(100 - q_1)} \cong \frac{3}{4} y. \quad (5)$$

Singurele numere naturale care verifică ecuația (5) și condiția (1) sînt:  $x = 3$  ( $\mathcal{R}H_3$ ) și  $y = 4$  ( $\mathcal{R}_2O_4$  sau  $\mathcal{R}O_2$ ). Se introduc aceste valori în (3) sau (4) și se obține  $A = 14$  ( $\mathcal{R}$  este azotul).

Formulele combinațiilor sînt  $NH_3$  și  $N_2O_4$  sau  $NO_2$ .

16. Un metal formează combinații în două stări de valență. Raportul masic de combinare dintre clor și metal într-o clorură a metalului este  $1,9017 : 1$ , iar cel dintre metal și oxigen, într-un oxid, este  $1 : 0,2857$ . Să se scrie formula clorurii, a oxidului și să se determine metalul.



R. Se procedează analog cu problema precedentă :

— pentru  $\text{MeCl}_x$  :

$$\frac{m_{\text{Cl}}}{m_{\text{Me}}} = \frac{35,5x}{A} = \frac{1,9017}{1} ; \quad (1)$$

— pentru  $\text{Me}_2\text{O}_y$  :

$$\frac{m_{\text{Me}}}{m_{\text{O}}} = \frac{2A}{16y} = \frac{1}{0,2857} \quad (2)$$

cu condiția :

$$x, y \in \mathbb{N} ; 1 \leq x, y \leq 8 \quad (3)$$

Din relațiile (1) și (2) se obține ecuația

$$x \cong \frac{3}{2}y \quad (4)$$

Soluțiile naturale ale ecuației (4) care verifică și condiția (3) sînt :

a)  $x = 3, y = 2$ . Rezultă  $A = 56$  ( $\text{Me} = \text{Fe}$ ) ;

b)  $x = 6, y = 4$ . Rezultă  $A = 112$ , masă atomică ce aparține cadmiului, care însă nu formează  $\text{CdCl}_6$  și  $\text{CdO}_4$ .

Deci formulele combinațiilor sînt :  $\text{FeCl}_3$  și  $\text{FeO}$ .

17. Bromura unui metal conține 22,3% metal, iar oxidul metalului respectiv conține 41% metal. Să se identifice metalul. Cum pot fi obținute aceste combinații în laborator ? Unde se utilizează ele ?

Olimpiadă U.R.S.S.

R. Fie  $A$  masa atomică a metalului  $\text{Me}$  ce formează compușii  $\text{MeBr}_x$  și  $\text{Me}_2\text{O}_y$  ( $x, y \in \mathbb{N}$ )

$$1 \leq x, y \leq 8 \quad (1)$$

Bromura metalului conține :

$$\text{Me}\% = \frac{A}{A + 80x} \cdot 100 = 22,3 \quad (2)$$

iar oxidul său conține :

$$\text{O}\% = \frac{16y}{2A + 16y} \cdot 100 = 41 \quad (3)$$

Din relațiile (1) și (2) se obține  $y \cong 2x$ , care prin introducerea în (1) dă :  $1 \leq 2x \leq 8$ .

Deci  $x \in \{1, 2, 3, 4\}$  și  $y \in \{2, 4, 6, 8\}$ . Făcînd în (2) consecutiv  $x = 1, x = 2, x = 3, x = 4$  se obține o mulțime  $\mathcal{A}$  de valori pentru  $A$ :

$$A \in \mathcal{A} = \{23,02; 46,04; 69,04; 92,08\} \quad (4)$$

$A$  trebuie evident să aparțină și mulțimii  $\mathcal{M}$  a maselor atomice ale elementelor din sistemul periodic

$$A \in \mathcal{M} \quad (5)$$

Din relațiile (4) și (5) rezultă:

$$A \in \mathcal{A} \cap \mathcal{M}$$

Consultînd sistemul periodic se obține  $A = 23$  ( $\text{Me} = \text{Na}$ ). Formulele combinațiilor rezultă imediat din (2) și (3) ( $x = 1, y = 2$ ):  $\text{NaBr}$  și  $\text{Na}_2\text{O}_2$ .

18. Un element  $\mathcal{R}$  formează cu hidrogenul compuși  $A$  și  $B$  care conțin  $q_1 = 2,32\%$  și respectiv  $q_2 = 12,50\%$  hidrogen. Cei doi compuși se combină formînd o sare care conține  $q_3 = 6,66\%$  hidrogen. Elementul  $\mathcal{R}$  este un gaz diatomic care are în condiții normale densitatea  $\rho^\circ = 1,25$  g/l. Să se stabilească formulele sării și ale celor doi compuși.

Probă de selecție pentru O.I.Ch. 1978

$$\text{R. } A = \mathcal{R}_x\text{H}_y \text{ cu } \text{H}\% = \frac{y}{xM + y} \cdot 100 = q_1 \quad (1)$$

$$B = \mathcal{R}_m\text{H}_n \text{ cu } \text{H}\% = \frac{n}{mM + n} \cdot 100 = q_2 \quad (2)$$

$$AB = \mathcal{R}_{m+x}\text{H}_{n+y} \text{ cu } \text{H}\% = \frac{n+y}{(m+n)M + n+y} \cdot 100 = q_3 \quad (3)$$

( $M$  este masa atomică a elementului  $\mathcal{R}$  iar  $x, y, m, n$  sînt numere naturale).

$$M\mathcal{R} = \frac{M\mathcal{R}_2}{2} = \frac{22,4 \cdot \rho^\circ}{2} = 14 \text{ } (\mathcal{R} \text{ este azotul}).$$

Relațiile (1), (2), (3) devin acum:

$$\frac{y}{x} = \frac{14 \cdot q_1}{100 - q_1} = 0,33; \quad x = \frac{y}{0,33} \simeq 3y; \quad (1')$$

$$\frac{n}{m} = \frac{14 \cdot q_2}{100 - q_2} = 2; \quad n = 2m; \quad (2')$$

$$\frac{n+y}{m+x} = \frac{14 \cdot q_3}{100 - q_3} = 1; \quad n+y = m+x \quad (3')$$



Ținând seama în (3') de egalitățile (1') și (2') se obține sistemul de ecuații :

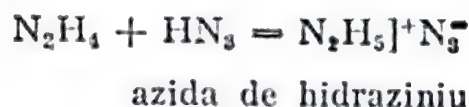
$$\begin{cases} x = 3y \\ n = 2m \\ m = 2y \end{cases}$$

cu soluțiile naturale date în tabelul de mai jos :

$y$	1	2	3	...
$x$	3	6	9	...
$m$	2	4	6	...
$n$	4	8	12	...

Singurele formule reale ale combinațiilor aparțin soluției  $y = 1$ ,  $x = 3$ ,  $m = 2$ ,  $n = 4$ .

$A = N_3H = HN_3$  (acidul azothidric) ;  $B = N_2H_4$  (hidrazina). Reacția care are loc este :



### 2.3. Calcule cu echivalenți

1. Ce valoare are echivalentul chimic al unei substanțe A, dacă substanța A reacționează cu 64 g dintr-o substanță B, știind că 24 g din substanța B reacționează cu 1,5 g hidrogen.

Olimpiadă 1972

R. Substanțele reacționează în cantități proporționale cu echivalenții lor :

$$\frac{E_A}{E_B} = \frac{112}{64} \quad (1) ; \quad \frac{E_B}{E_H} = \frac{24}{1,5} \quad (2)$$

Se elimină  $E_B$  între relațiile (1) și (2) și se obține

$$E_A = \frac{112}{64} \cdot \frac{24}{1,5} = 28 \quad (E_H = 1)$$

2. Care este echivalentul unui element gazos cu masa moleculară  $M$ , exprimat în litri (c.n.), care are valența  $v$  constantă și conține  $n$  atomi în moleculă. Aplicație pentru oxigen și hidrogen.

R. Echivalentul chimic al unui element este raportul dintre masa atomică și valența sa :  $E = \frac{A}{v}$ . Într-o moleculă fiind  $n$  atomi rezultă  $A = \frac{M}{n}$  și deci  $E = \frac{M}{v \cdot n}$  (în grame). La  $0^\circ\text{C}$  și 1 atm cantitatea de  $E$  grame de substanță ocupă un volum de  $\frac{22,4}{v \cdot n}$  litri.

Aplicație.  $E_{\text{O}_2} = \frac{22,4}{2 \cdot 2} = 5,6 \text{ l}$ ;  $E_{\text{H}_2} = \frac{22,4}{1 \cdot 2} = 11,2 \text{ l}$ .

3. La tratarea a  $m$  grame metal cu acid în exces se obțin  $V$  l hidrogen, măsurat la  $t^\circ\text{C}$  și  $p$  mm Hg. Să se determine echivalentul metalului.

R. Masa hidrogenului ce se degajă este :  $m_{\text{H}_2} = \frac{pMV}{RT}$

Se scrie legea echivalențelor :

$$\frac{E}{E_{\text{H}_2}} = \frac{m}{m_{\text{H}_2}}, \text{ de unde } E = \frac{mRT}{pMV}.$$

4. Un metal se combină cu sulful formînd 11 g de sulfură. Sulfura degajă la tratare cu exces de HCl 2,8 l gaz (c.n.). Se cere echivalentul metalului.

R. Gazul care se degajă este  $\text{H}_2\text{S}$ ; masa de sulf din 2,8 l  $\text{H}_2\text{S}$  este  $32 \cdot \frac{2,8}{22,4} = 4 \text{ g}$ . Sulfura conține 4 g S și  $11 - 4 = 7 \text{ g Me}$ . În sulfuri, ce conțin ionul  $\text{S}^{2-}$ , sulful este divalent și are echivalentul-gram  $= \frac{32}{2} = 16$ .

$$\frac{E_{\text{Me}}}{16} = \frac{7}{4}; \quad E_{\text{Me}} = 28.$$

5. Pentru oxidarea completă a  $m$  grame de sulfură a unui metal cu valență constantă sînt necesari  $V$  l oxigen (c.n.). Să se determine echivalentul metalului în sulfura respectivă.

R. Cele  $m$  grame de sulfură conțin  $x$  g metal cu echivalentul gram  $E$  și  $y$  g sulf

$$x + y = m \quad (1)$$

Cantitățile  $x$  și  $y$  trebuie să fie proporționale cu echivalenții chimici :

$$\frac{E}{16} = \frac{x}{y} \quad (2)$$

În urma oxidării complete se obține  $\text{SO}_2$  și oxidul metalului. Echivalentul sulfurii, care este 16 în sulfură, se modifică deci, devenind  $\frac{32}{4} = 8$ .

Se poate calcula cantitatea de oxigen cu care se combină  $x$  grame de metal :

$$\frac{E}{E_0} = \frac{E}{8} = \frac{x}{a_1}$$

și respectiv  $y$  grame sulf :

$$\frac{E_s}{E_0} = \frac{8}{8} = \frac{y}{a_2};$$

$$a_1 + a_2 = \frac{8x}{E} + y \quad (3)$$

Oxigenul folosit la ardere este de

$$m_{O_2} = V_{p^0} = V \cdot \frac{32}{22,4} = \frac{V}{0,7} \text{ grame} \quad (4)$$

Egalind (3) cu (4) rezultă ecuația :

$$\frac{V}{0,7} = \frac{8x}{E} + y \quad (5)$$

Din sistemul de ecuații (1), (2), (5) se obține :

$$E = \frac{8(2,1m - 2V)}{V} = 16,8 \cdot \frac{m}{V} - 16.$$

6. Oxidul unui element A conține  $q_1\%$  oxigen. Compusul binar al elementului A cu alt element B conține  $q_2\%$ . Să se determine echivalentul elementului B. Aplicație numerică:  $q_1 = 20\%$ ,  $q_2 = 52,6\%$ .

R.

$$\frac{E_A}{E_0} = \frac{E_A}{8} = \frac{100 - q_1}{q_1} \quad (1)$$

$$\frac{E_A}{E_B} = \frac{100 - q_1}{q_2} \quad (2)$$

Admițind că elementul A are în ambii compuși aceeași valență, deci același echivalent, se obține :

$$E_B = \frac{8 \cdot q_2(100 - q_1)}{q_1(100 - q_2)}$$

Aplicația numerică conduce la valorile  $E_A = 32$  și  $E_B = 35,5$ .

7. Oxigenul unui metal conține 69,9% metal iar halogenura sa conține 34,4% metal. Care este halogenul ?

R. P. Ungară 1970



R. Se procedează ca la problema precedentă.  $E_{\text{halogen}} = 35,43 \approx 35,5$ . Halogenul este deci clorul, metalul este Fe, iar halogenura este  $\text{FeCl}_3$ .

8. Două elemente A și B formează un compus  $A_xB_y$ . Care este echivalentul chimic al acestui compus? Aplicație pentru  $\text{H}_2\text{O}$  și  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

R. Fie  $E_A$ ,  $E_B$  echivalenții elementelor A și respectiv B. În compusul  $A_xB_y$ , A are valența  $y$  iar B valența  $x$ .

Deci  $E_A = \frac{M_A}{y}$  și  $E_B = \frac{M_B}{x}$  ( $M_A$ ,  $M_B$  sînt masele atomice ale elementelor A și B). Pentru a obține un mol  $A_xB_y$ , adică  $(xM_A + yM_B)$  grame, sînt necesare  $xM_A$  grame element A.

Se poate scrie :

$$\frac{E_{\text{compus}}}{E_A} = \frac{xM_A + yM_B}{x \cdot M_A}$$

de unde:

$$\begin{aligned} E_{\text{compus}} &= E_A \left( 1 + \frac{y \cdot M_B}{x \cdot M_A} \right) = E_A \left( 1 + \frac{y}{M_A} \cdot \frac{M_B}{x} \right) = \\ &= E_A \left( 1 + \frac{E_B}{E_A} \right) = E_A + E_B \end{aligned} \quad (1)$$

Aplicație :  $E_{\text{apă}} = E_{\text{H}} + E_{\text{O}} = 1 + 8 = 9$

În unele reacții redox, de ex.  $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \frac{1}{2}\text{H}_2$ , apa poate avea echivalentul 18 :

$$E_{\text{H-OH}} = E_{\text{H}^+} + E_{\text{OH}^-} = 1 + 17 = 18.$$

Relația (1) se poate aplica nu numai pentru elemente ci și pentru grupe de atomi. De ex. pentru cazul  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  se poate asimila  $B = \text{SO}_4^{2-}$ ,  $E_B = E_{\text{SO}_4^{2-}} = 96 : 2 = 48$ .

$$E_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = E_{\text{Na}^+} + E_{\text{SO}_4^{2-}} = 23 + 48 = 71.$$

$$\text{Probă : } E_{\text{sare}} = \frac{\text{masa moleculară a sării}}{\text{nr. atomi de metal} \cdot \text{valența metalului}} = \frac{142}{2 \cdot 1} = 71.$$

9. Să se scrie legea echivalențelor sub formă de determinant.

R. Expresia legii este

$$\frac{E_1}{E_2} = \frac{m_1}{m_2}$$

sau

$$m_2 E_1 - m_1 E_2 = 0. \quad (1)$$

Partea stângă a expresiei (1) reprezintă dezvoltarea unui determinant de ordinul doi. Expresia legii devine deci :

$$\begin{vmatrix} E_1 & m_1 \\ E_2 & m_2 \end{vmatrix} = 0 \quad (2)$$

## 2.4. Aplicații ale noțiunilor de puritate și randament

1. Care este puritatea piritei care conține 48 % sulf ?

R. 100 g de pirită conține  $c$  grame  $\text{FeS}_2$ . În  $c$  grame  $\text{FeS}_2$  sînt  $\frac{64}{120} c$  grame sulf. Raportat la întreaga cantitate de pirită rezultă :

$$S\% = \frac{\frac{64}{120} \cdot c}{100} \cdot 100 = 48 ; \quad c = 90.$$

2. Care este puritatea calcarului, dacă prin descompunere termică completă masa acestuia scade cu 33 %. (Se consideră că impuritățile din calcar sînt stabile la temperatură).

R.  $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ . În 100 g calcar sînt  $c$  grame  $\text{CaCO}_3$  care formează prin descompunere  $\frac{44c}{100}$  g  $\text{CO}_2$ . Scăderea masei se datorează deci numai  $\text{CO}_2$  degajat :

$$\text{scăderea masei } \% = \frac{\frac{44c}{100}}{100} \cdot 100 = 33 ; c = 75\%.$$

3. Se prepară silicat de calciu prin reacția a 150 kg var nestins cu  $\text{SiO}_2$ . Ce puritate a avut varul nestins dacă s-au obținut 360 kg produs final ?

R. P. Ungară 1975.

R.  $\text{CaO} + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3$ . Fie  $x\%$  puritatea  $\text{CaO}$ . Din  $150 \cdot \frac{x}{100}$  kg  $\text{CaO}$  pur se obțin conform reacției  $150 \cdot \frac{x}{100} \cdot \frac{116}{56} = 360$  kg  $\text{CaSiO}_3$ , de unde  $x = 83,67\%$ .

4. La stingerea varului se întrerupe adăugarea apei cînd se obține o creștere a masei cu 25 %. Cite procente de  $\text{CaO}$  au fost stinse ?

R. P. Ungară 1975.

R. Rezultă din enunț că la 100 g  $\text{CaO}$  se adaugă 25 g  $\text{H}_2\text{O}$ . Conform reacției :  $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2$ , 25 g  $\text{H}_2\text{O}$  neutralizează numai  $25 \cdot \frac{56}{18} = 77,77$  g  $\text{CaO}$  (77,77%).

5. Un gaz se găsește la presiune și temperatură constantă. Gazul trece consecutiv prin  $n$  filtre, care fiecare absoarbe  $p\%$  din volumul total al impurităților din gazul ce ajunge la filtru. Se obține un gaz purificat ce mai conține încă  $q\%$  impurități (în volum). Să se determine conținutul de impurități al gazului inițial.

R. Fie  $x$  procentul de impurități din gazul de volum inițial  $V$ . Pentru simplificarea scrierii se notează  $p' = \frac{p}{100}$ ,  $x' = \frac{x}{100}$ . În  $V$  litri gaz sînt  $Vx'$  litri impurități; primul filtru absoarbe  $p'Vx'$  litri impurități, gazul conținînd după trecerea prin filtrul 1:  $Vx' - p'Vx' = Vx'(1 - p')$  litri impurități. Al doilea filtru absoarbe  $p'Vx'(1 - p')$  litri impurități, rămînînd deci încă:  $Vx'(1 - p') - p'Vx'(1 - p') = Vx'(1 - p')^2$  litri impurități etc. Procesul decurge conform schemei următoare:

Tabelul 4

Numărul filtrului	Impurități absorbite de filtru	Impurități rămase	Volumul total al gazului
0	—	$Vx'$	$V$
1	$p'Vx'$	$Vx'(1 - p')$	$V(1 - p'x')$
2	$p'Vx'(1 - p')$	$Vx'(1 - p')^2$	$V[1 - p'x' - p'x'(1 - p')]$
⋮	⋮	⋮	⋮
$n$	$p'Vx'(1 - p')^{n-1}$	$Vx'(1 - p')^n$	$V[1 - p'x' - p'x'(1 - p') - \dots - p'x'(1 - p')^{n-1}]$

Volumul total al impurităților absorbite de cele  $n$  filtre este:

$p'Vx'[1 + (1 - p') + (1 - p')^2 + \dots + (1 - p')^{n-1}]$  l. Termenii din paranteză formează o progresie geometrică cu rația  $(1 - p')$ , a cărei sumă este:  $S = \frac{1 - (1 - p')^n}{1 - (1 - p')}$ ,  $n$  fiind numărul termenilor. După trecerea prin cele  $n$  filtre, volumul gazului devine:

$$V(1 - p'x'S) = V - Vp'x' \left[ \frac{1 - (1 - p')^n}{p'} \right] = V - Vx' + Vx'(1 - p')^n = V[1 - x' + x'(1 - p')^n].$$

Gazul purificat conține:

$$\text{impurități } \% = \frac{Vx'(1 - p')^n \cdot 100}{V[1 - x' + x'(1 - p')^n]} = q,$$

de unde:

$$x = \frac{q}{(100 - q)(1 - p')^n + q}$$

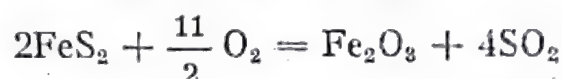


Revenind la notații :

$$x = \frac{q \cdot 10^{1n+2}}{(100 - q)(100 - p)^n + q \cdot 10^{2n}}.$$

6. La prăjirea unei pirite care conține  $c\%$   $\text{FeS}_2$  se obține un reziduu ce mai conține încă  $p\%$  sulf. Să se determine gradul de transformare al piritei, considerând că sterilul este stabil la încălzire și nu conține sulf.

R. Fie  $m$  kg masa inițială a piritei ce conține  $m_1 = m \cdot \frac{c}{100}$  kg  $\text{FeS}_2$  și  $m_2 = m - m_1 = m \cdot \frac{100 - c}{100}$  kg steril. Din această cantitate de  $\text{FeS}_2$  se transformă numai  $m_3$  kg după reacția :



Gradul de transformare a piritei este :

$$\eta = \frac{m_3}{m_1} \cdot 100 = \frac{m_3}{m} \cdot \frac{10^4}{c} \quad (1)$$

Reziduul obținut în urma reacției de oxidare este format din :

- impurități fixe din pirită :  $m_2$  kg
- masa  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  format :  $\frac{160}{2 \cdot 120} m_3$  kg
- $\text{FeS}_2$  netransformată :  $(m_1 - m_3)$  kg,

ce conține  $\frac{2 \cdot 32}{120} (m_1 - m_3)$  kg sulf

$$\text{Total reziduu : } m_2 + \frac{160m_3}{240} + m_1 - m_3 = \left(m - \frac{m_3}{3}\right) \text{ kg.}$$

Sulful din reziduu provine exclusiv din  $\text{FeS}_2$  nearsă

$$\text{S \%} = \frac{\frac{64}{120} (m_1 - m_3)}{m - \frac{m_3}{3}} \cdot 100 = \frac{1,6(mc - 100m_3)}{3m - m_3} = \frac{1,6 \left(c - 100 \frac{m_3}{m}\right)}{3 - \frac{m_3}{m}} = p \quad (2)$$

Din relația (1) se găsește  $\frac{m_3}{m} = \eta \frac{c}{10^4}$  care se înlocuiește în (2), rezultând :

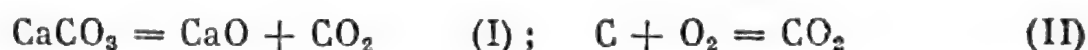
$$\eta = \frac{(1,6c - 3p)}{c(160 - p)} \cdot 10^4$$

8. Pentru obținerea  $\text{CaO}$  și  $\text{CO}_2$  se arde un amestec de calcar și coes cu compoziția 92% calcar și 8% coes (considerat 100% carbon). Calcarul conține 97%  $\text{CaCO}_3$  și 3% impurități care rămân netransfer-

mate. În cursul procesului de ardere, carbonatul de calciu se descompune după reacția  $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ , pe baza căldurii rezultate la arderea cocsului. Volumul de aer utilizat la arderea cocsului este de 1,1 ori mai mare decât valoarea stoichiometrică. Știind că randamentul de descompunere al  $\text{CaCO}_3$  este 95% și că întreaga cantitate de cocs se transformă în  $\text{CO}_2$  să se calculeze : a) cantitatea de  $\text{CaO}$  rezultat la arderea unei cantități de 1 tonă calcar (în kg) ; b) puritatea  $\text{CaO}$  obținut (în % masice) ; c) cantitatea de cocs necesară pentru arderea unei cantități de 1 tonă calcar (în kg) ; d) volumul de aer necesar pentru arderea unei cantități de 1 tonă calcar (în  $\text{Nm}^3$ ). Se consideră că aerul conține în volume 21%  $\text{O}_2$  și 79%  $\text{N}_2$  ; e) concentrația  $\text{CO}_2$  în gazele rezultate (în % volumetrice).

Admitere Institutul Politehnic București 1972

R. În 1 000 kg calcar sînt 970 kg  $\text{CaCO}_3$  pur și 30 kg impurități.  
Reacții :



a) din 970 kg  $\text{CaCO}_3$  se obțin (cu  $\eta = 95\%$ ) :  $\frac{970}{100} \cdot 56 \cdot \frac{95}{100} = 516,04 \text{ kg CaO}$  ;

b) reziduul format în urma reacției ( $\text{CaO} + \text{CaCO}_3$  netransformat + impuritățile din calcar) are masa totală de :

$$516,04 + 970 \cdot \frac{100 - 95}{100} + 30 = 594,540 \text{ kg}$$

$$\text{CaO} \% = \frac{516,04}{594,54} \cdot 100 = 86,79 ;$$

c) în amestecul de calcar + cocs, 1 000 kg calcar reprezintă 92%.  
Deci masa cocsului este  $1\,000 \cdot \frac{8}{92} = 86,956 \text{ kg}$  ;

d) pentru arderea cocsului sînt necesari  $22,4 \cdot \frac{86,956}{12} = 162,318 \text{ Nm}^3 \text{ O}_2$ ,  
cuprinși în  $162,318 \cdot \frac{100}{21} = 772,942 \text{ Nm}^3$  de aer. Rezultatul stoichiometric se înmulțește cu 1,1 :

$$772,942 \cdot 1,1 = 850,236 \text{ Nm}^3 ;$$

e) gazele rezultate sînt formate din :

-  $\text{CO}_2$  obținut din reacțiile (I) și (II) :

$$22,4 \cdot \frac{516,04}{56} + 22,4 \cdot \frac{86,956}{12} = 206,416 + 162,317 = 368,733 \text{ Nm}^3 ;$$

—  $N_2$  din aerul folosit pentru combustia stoichiometrică a cocsului :

$$772,942 \cdot \frac{79}{100} = 610,624 \text{ Nm}^3 ;$$

— aerul luat în exces la ardere :  $850,236 - 772,942 = 77,294 \text{ Nm}^3$ .

$$CO_2 \% \text{ (volume)} = \frac{368,733}{368,733 + 610,624 + 77,294} \cdot 100 = \frac{368,733}{1\,056,651} \cdot 100 = 34,89.$$

9. Pentru fabricarea sulfatului de amoniu se amestecă 500 kg soluție 98% de  $H_2SO_4$  ( $\rho = 1,84 \text{ kg/l}$ ) cu 700 kg soluție 60% de  $H_2SO_4$  ( $\rho = 1,60 \text{ kg/l}$ ). Soluția obținută se neutralizează într-un turn de absorbție cu amoniac gazos, având concentrația volumetrică 90%, restul de 10% fiind aer (randamentul de absorbție al  $NH_3$  este 95%). Să se calculeze : a) concentrația soluției de  $H_2SO_4$  obținută prin amestecare (procente masice) ; b) volumul soluției de  $H_2SO_4$  obținută după amestecare (se consideră că amestecarea se face fără variație de volum) ; c) volumul de gaze ( $NH_3 + \text{aer}$ ) la intrarea în turnul de absorbție (în  $Nm^3$ ) ; d) concentrația % volume a  $NH_3$  în amestecul gazos la ieșirea din turnul de absorbție ; 2) cantitatea de apă (în kg) care trebuie evaporată la concentrarea soluției de  $(NH_4)_2SO_4$  pentru a obține o soluție cu concentrația 96% (procente masice).

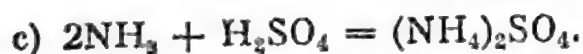
Admitere Institutul Politehnic București 1973

R. a) se obțin  $500 + 700 = 1\,200 \text{ kg}$  soluție de concentrație  $c\%$ , care conține :

$$1\,200 \cdot \frac{c}{100} = 500 \cdot \frac{98}{100} + 700 \cdot \frac{60}{100} \text{ kg } H_2SO_4 ; c = 75,83\%$$

(vezi problema 3.1.2.1.-5 ș.u.) ;

$$b) V_T = V_1 + V_2 = \frac{500}{1,84} + \frac{700}{1,60} = 709,239 \text{ l} ;$$



Pentru neutralizarea a  $500 \cdot \frac{98}{100} + 700 \cdot \frac{60}{100} = 910 \text{ kg } H_2SO_4$  sînt necesari (la  $\eta = 100\%$ ) :

$$V = 2 \cdot 22,4 \cdot \frac{910}{98} = 416 \text{ Nm}^3 NH_3$$

Ținînd seama de randamentul  $\eta = 95\%$  al reacției, sînt necesari  $\frac{100}{95} \cdot V \text{ Nm}^3 NH_3$ . Volumul amestecului gazos cu 90%  $NH_3$  care se va introduce va fi deci

$$V_{intrare} = \frac{100}{90} \cdot \frac{100}{95} V = 486,543 \text{ Nm}^3 ;$$



d) față de volumul stoichiometric  $V$  este necesar un exces de  $\frac{100}{95} V - V = \frac{5}{95} V \text{ Nm}^3 \text{ NH}_3$ , care se va regăsi în gazele de ieșire, al căror volum total va fi :

$$V_{\text{intrare}} - V_{\text{NH}_3 \text{ stoich}} = \frac{100}{90} \cdot \frac{100}{55} \cdot V - V = \frac{1450}{90 \cdot 95} V \text{ (Nm}^3\text{)}.$$

$$\text{NH}_3 \% = \frac{\frac{5}{95} V}{\frac{1450V}{90 \cdot 95}} \cdot 100 = 31,03 ;$$

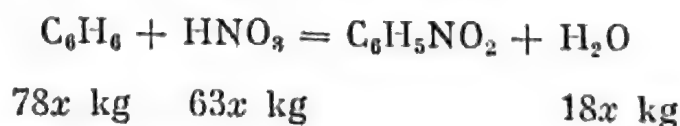
e) în urma reacției se obține  $132 \cdot \frac{910}{98} = 1225,714 \text{ kg } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .  
În soluția finală sînt  $1200 - 910 = 290 \text{ kg}$  apă. După evaporarea a  $X \text{ kg}$  apă se obțin :  $1225,714 + 290 - X = (1515,714 - X) \text{ kg}$  soluție ce conține :

$$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \% = \frac{1225,714}{1515,714 - X} \cdot 100 = 96 ; X = 238,928 \text{ kg}.$$

10. În procesul discontinuu de fabricare industrială a nitrobenzenului se folosește un amestec nitrant cu următoarea compoziție : 55 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 36 %  $\text{HNO}_3$  și 9 % apă. Adăugînd la o anumită cantitate de benzen 4400 kg din acest amestec nitrant, se obține la sfîrșitul reacției un amestec care mai conține 1 %  $\text{HNO}_3$  nereacționat. Se cere : a) masa de benzen care a fost supusă nitrării ( $\eta = 100\%$ ) ; b) masa de anilină ce se poate obține din nitrobenzenul rezultat, dacă randamentul reducerii este de 95 % ; c) masa de anilină care se consumă pentru a obține 248,4 kg paranitroanilină, știind că în reacția de nitrare se formează orto și paranitroderivat într-un raport molar orto/para = 1/9.

Olimpiadă 1977

R. a) în 4400 kg amestec nitrant sînt  $4400 \cdot \frac{36}{100} = 1584 \text{ kg } \text{HNO}_3$ .  
Considerăm că se supun nitrării  $x \text{ kmoli}$  benzen :

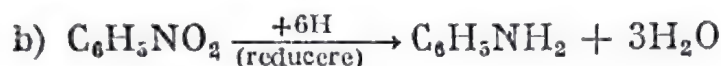


În urma reacției se separă două faze : o fază organică formată din  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  și o fază apoasă. Masa fazei apoase este : 4400 kg (masa amestecului nitrant) + 18x kg (apa rezultată la nitrare) — 63·x kg (masa

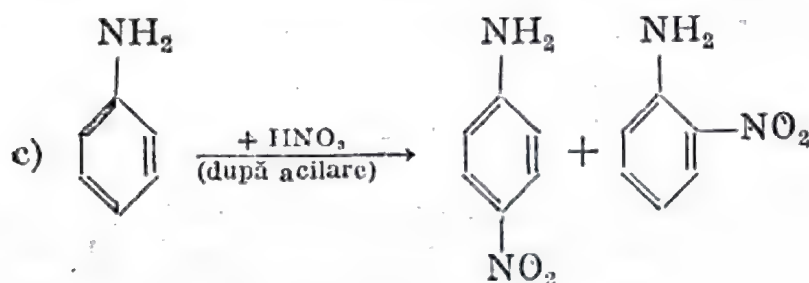
$\text{HNO}_2$  din amestecul nitrant, consumată la nitrare)  $= (4\,400 - 45x)$  kg. Faza apoasă conține  $(1\,584 - 63x)$  kg  $\text{HNO}_3$ , ce reprezintă 1% din total :

$$\text{HNO}_3 \% = \frac{1\,584 - 63x}{4\,400 - 45x} \cdot 100 = 1 ; x = 24,620 \text{ kmoli.}$$

Masa benzenului nitrat este :  $78x = 1\,920,36$  kg.



Se obțin  $x$  kmoli anilină, adică  $93x\eta = 93 \cdot 24,620 \cdot \frac{95}{100} = 2\,175,177$  kg.



În urma nitrării anilinei acilate și apoi hidroliză se obțin  $y$  kmoli de paranitroanilină și  $z$  kmoli ortonitroanilină :

$$138 \cdot y = 284,4 \quad (1)$$

$$\frac{n_{para}}{n_{orto}} = \frac{y}{z} = \frac{9}{1} \quad (2)$$

Se obține  $y = 1,8$  și  $z = 0,2$ . La nitrare s-au consumat deci :  $93(y + z) = 186$  kg anilină.

### 3. Sisteme cu mai multe componente (amestecuri)

#### 3.1. Sisteme cu mai multe componente fără interacții chimice

##### 3.1.1. Ameștecuri în stare gazoasă

1. 100 g amestec de azot și metan ce conține 31,014%  $N_2$  (în procente de masă) ocupă la temperatura de  $150^\circ C$  un volum de  $994,56 \text{ cm}^3$ . Să se calculeze presiunea totală a amestecului și presiunile parțiale ale gazelor componente.

R. S. Cehoslovacă 1977

R. Se consideră amestecul format din  $x$  moli  $N_2$  și  $y$  moli  $CH_4$ . Masa de  $N_2$  din amestec este egală cu produsul dintre masa moleculară a  $N_2$  și numărul de moli de  $N_2$ :  $m_{N_2} = 28x$  grame. Masa metanului este:  $m_{CH_4} = 16y$  grame. Masa amestecului gazos este deci:

$$28x + 16y = 100 \text{ g} \quad (1)$$

$$N_2 \% = \frac{\text{masă } N_2}{\text{masă amestec}} \cdot 100 = \frac{28x}{100} \cdot 100 = 31,014 \quad (2)$$

Din relațiile (1) și (2) se obține  $x = 1,1076$  și  $y = 4,3116$ . Presiunile parțiale (presiunile pe care le-ar avea fiecare gaz dacă ar ocupa singure volumul respectiv) se determină din ecuația de stare:

$$p_{N_2} = x \frac{RT}{V} = 38,62 \text{ atm}; \quad p_{CH_4} = y \frac{RT}{V} = 150,37 \text{ atm.}$$

Presiunea totală a amestecului este deci:  $P = (x + y) \frac{RT}{V} = p_{N_2} + p_{CH_4} \approx 189 \text{ atm.}$

2. Volumul a 260 g amestec de  $CO_2$  și  $O_2$  este  $156,8 \text{ l (c.n.)}$ . Să se afle compoziția amestecului în procente de masă și de volum.

Olimpiadă 1976

R. Masa amestecului ce conține  $x$  moli  $CO_2$  și  $y$  moli  $O_2$  este:

$$44x + 32y = 260 \text{ g} \quad (1)$$



Iar volumul său :  $22,4(x + y) = 156,8 \text{ l}$  (2)

Din relațiile (1) și (2) rezultă  $x = 3$  și  $y = 4$ .

Compoziția masică :

$$\text{CO}_2 \% = \frac{44x}{260} \cdot 100 = 50,76; \text{O}_2 \% = \frac{32y}{260} \cdot 100 = 49,23.$$

Compoziția în volume :

$$\text{CO}_2 \% = \frac{22,4x}{156,8} \cdot 100 = 42,85; \text{O}_2 \% = \frac{22,4y}{156,8} \cdot 100 = 57,14.$$

3. Să se determine masa moleculară medie  $\bar{M}$  a unui amestec format din  $n$  gaze cu masele moleculare  $M_1, M_2, \dots, M_k$  când se cunosc :

a) fracțiunile de volum ale amestecului :  $x_1, x_2, \dots, x_k$ ;

b) fracțiunile de masă ale amestecului :  $y_1, y_2, \dots, y_k$ .

R. Volumul total al amestecului este :

$V = \sum_{i=1}^k V_i$ , în care  $V_i$  reprezintă volumele parțiale ale componentelor. Rezultă relațiile :

$$x_1 = \frac{V_1}{V}; \quad x_2 = \frac{V_2}{V}, \quad \dots, \quad x_k = \frac{V_k}{V} \quad (1)$$

Masa totală a amestecului este :

$$m = m_1 + m_2 + \dots + m_k \quad (2)$$

sau altfel :

$$\rho V = \rho_1 V_1 + \rho_2 V_2 + \dots + \rho_k V_k \quad (3)$$

Conform legii lui Avogadro densitatea se mai poate scrie  $\rho = \frac{M}{V_m}$ , în care  $V_m$  este volumul molar în condițiile respective :

$$\frac{M}{V_m} V = \frac{M_1}{V_m} V_1 + \frac{m_2}{V_m} V_2 + \dots + \frac{M_k}{V_m} V_k$$

$$\bar{M} = M_1 \frac{V_1}{V} + M_2 \frac{V_2}{V} + \dots + M_k \frac{V_k}{V} = \sum_{i=1}^k x_i M_i$$

$$\text{b) } y_1 = \frac{m_1}{m}; \quad y_2 = \frac{m_2}{m}, \quad \dots, \quad y_k = \frac{m_k}{m} \quad (5)$$

Amestecul conține :

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_k \text{ moli de gaz} \quad (6)$$

Cum numărul de moli este dat de expresia  $n_i = \frac{m_i}{M_i}$ , rezultă relația :

$$\frac{m}{\bar{M}} = \frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2} + \dots + \frac{m_k}{M_k} \quad (6')$$

Se împarte relația (6') cu  $m$  și se ține seama de (5) :

$$\frac{1}{\bar{M}} = \frac{y_1}{M_1} + \frac{y_2}{M_2} + \dots + \frac{y_k}{M_k} \quad (7)$$

de unde :

$$\bar{M} = \frac{1}{\sum_{i=1}^k \frac{y_i}{M_i}} \quad (8)$$

4. Un amestec format din două gaze conține 57,9%  $\text{CO}_2$  în procente de masă. Să se determine masa moleculară a gazului necunoscut dacă densitatea amestecului în raport cu azotul este 1,357.

Olimpiadă 1977

R. Aplicînd relația (8) din problema precedentă se obține :

$$\bar{M} = \frac{1}{\sum_{i=1}^2 \frac{y_i}{M_i}} = \frac{1}{\frac{0,579}{44} + \frac{0,421}{M_x}} = 1,357 \cdot 28 \approx 38,$$

de unde  $M_x = 32$ .

5. Densitatea unui amestec format din două gaze este  $\bar{\rho}$  g/l. Cunoșcîndu-se densitatea fiecărui component,  $\rho_1$  g/l și respectiv  $\rho_2$  g/l, se cere compoziția amestecului : a) în procente de volum ; b) în procente de masă. (Densitățile sînt măsurate în aceleași condiții).

R. Folosind rezultatul problemei (3.1.1.-3) rezultă :

$$\bar{M} = x_1 M_1 + x_2 M_2,$$

de unde

$$\frac{\bar{M}}{V_m} = x_1 \cdot \frac{M_1}{V_m} + x_2 \cdot \frac{M_2}{V_m},$$

deci :

$$\bar{\rho} = x_1 \rho_1 + x_2 \rho_2 \quad (1)$$

Fracțiile molare verifică relația :

$$x_1 + x_2 = 1 \quad (2)$$

Rezolvînd sistemul format din ecuațiile (1) și (2) rezultă :

$$x_1 = \frac{\bar{p} - p_2}{p_1 - p_2}; \quad x_2 = \frac{p_1 - \bar{p}}{p_1 - p_2};$$

$$b) \frac{1}{\bar{M}} = \frac{y_1}{M_1} + \frac{y_2}{M_2},$$

de unde :

$$\frac{1}{\bar{p}} = \frac{y_1}{p_1} + \frac{y_2}{p_2}, \quad (y_1 + y_2 = 1).$$

$$y_1 = \frac{p_1(\bar{p} - p_2)}{\bar{p}(p_1 - p_2)}, \quad y_2 = \frac{p_2(p_1 - \bar{p})}{\bar{p}(p_1 - p_2)}.$$

6. În două rezervoare de volume egale se introduc separat mase egale din două substanțe gazoase A și B, la aceeași temperatură. Știind că raportul presiunilor din cele două rezervoare este 1,375 și că, dacă cele două gaze s-ar amesteca, s-ar obține un amestec cu masa moleculară medie 37,038, să se calculeze masele moleculare ale celor două gaze.

Olimpiadă 1978

$$R. \quad \frac{p_A}{p_B} = \frac{\frac{m_A RT}{M_A V}}{\frac{m_B RT}{M_B V}} = \frac{M_B}{M_A} = 1,375 \quad (1)$$

Deoarece  $m_A = m_B$  rezultă evident  $y_A = y_B$ , de unde :

$$\frac{1}{\bar{M}} = \frac{y_A}{M_A} + \frac{y_B}{M_B} = \frac{0,5}{M_A} + \frac{0,5}{M_B} = \frac{1}{37,038} \quad (2)$$

Se obține  $M_A = 32$  și  $M_B = 44$ .

7. Ce este mai ușor : 1 m<sup>3</sup> de aer uscat sau 1 m<sup>3</sup> de aer umed ? (Presiunea și temperatura aerului uscat se consideră egale cu ale aerului umed).

Olimpiada de fizică 1972

R. Fie  $m$  kg masa a 1 m<sup>3</sup> de aer uscat. Ecuația de stare pentru aerul uscat va fi deci :

$$pV = \frac{m}{M_1} RT \quad (1)$$

$$(M_1 = 28,9; V = 1 \text{ m}^3)$$



1 m<sup>3</sup> de aer umed este un amestec format din  $m_1$  kg de aer și  $m_2$  kg vapori de apă. Pentru fiecare din aceste componente se pot scrie ecuațiile de stare :

— pentru aerul din „aerul umed” :

$$p_1 V = \frac{m_1}{M_1} RT ; \quad (2)$$

— pentru vaporii de apă din „aerul umed”

$$p_2 V = \frac{m_2}{M_2} RT \quad (3)$$

$$(M_2 = 18)$$

Conform legii amestecurilor de gaze, presiunea totală este :

$$p = p_1 + p_2 = \frac{RT}{V} \left( \frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2} \right) \quad (4)$$

Din relațiile (1) și (4) se obține egalitatea :

$$\frac{m}{M_1} = \frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}$$

de unde :

$$m = m_1 + \frac{M_1}{M_2} m_2 = m_1 + \frac{28,9}{18} m_2 = m_1 + 1,605 m_2 \quad (5)$$

Deoarece  $m = m_1 + 1,605 m_2 > m_1 + m_2$ , rezultă că aerul uscat este mai greu decât aerul umed.

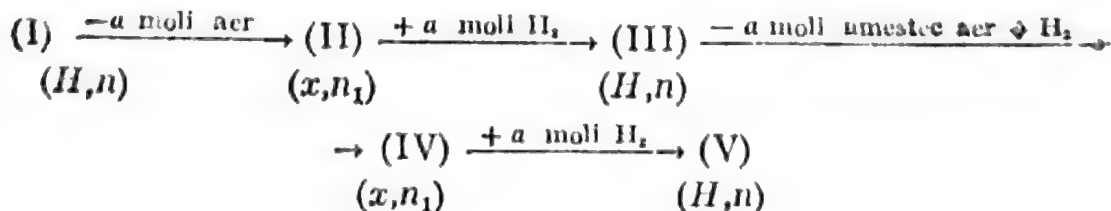
8. Un balon este plin cu aer la presiunea  $H$ . Prin evacuarea unei părți din aer, se reduce presiunea la  $x$ . Apoi se introduce hidrogen pînă cînd presiunea devine din nou  $H$ . Se reduce din nou presiunea la  $x$  și se introduce apoi tot hidrogen, pentru restabilirea lui  $H$ . În acest moment balonul conține un amestec în care raportul  $m_{H_2}/m_{aer}$  este egal cu  $k$ . Știind că densitatea hidrogenului față de aer este  $d$ , să se determine presiunea  $x$ , în funcție de  $H$ ,  $k$  și  $d$ . Temperatura se consideră constantă.

Olimpiada de fizică 1974

R. La presiunea  $H$  în vasul de volum  $V$  sînt  $n$  moli de gaz ; presiunii  $x$  îi corespund  $n_1$  moli de gaz :

$$n = \frac{HV}{RT} \quad (1) \quad ; \quad n_1 = \frac{xV}{RT} \quad (2)$$

Transformările descrise sînt următoarele :



în care  $a$  reprezintă numărul de moli de gaz ce se scoate sau se introduce în fiecare caz. Evident :

$$a = n - n_1 \quad (3)$$

Compoziția gazului din balon se modifică conform tabelului 5.

Tabelul 5

Transformarea Compoziția	I	II	III	IV	V
$H_2$	0	0	$a$	$a-b$	$a-b+a$
aer	$n$	$n_1$	$n_1$	$n_1-c$	$n_1-c$
total moli de gaz	$n$	$n_1$	$n$	$n_1$	$n$

În transformarea (III)  $\rightarrow$  (IV) din vas se scot  $a$  moli amestec  $H_2 +$  aer din care  $b$  moli  $H_2$  și  $c$  moli aer :

$$a = b + c \quad (4)$$

Evident că amestecul gazos ce se scoate în transformarea (III)  $\rightarrow$  (IV) are aceeași compoziție cu cel din balon în starea (III) :

$$\frac{n_{H_2}}{n_{total}} = \frac{a}{a+n_1} = \frac{b}{b+c} ; \quad \frac{a}{n} = \frac{b}{a} \quad (5)$$

$$\frac{n_{aer}}{n_{total}} = \frac{n_1}{a+n_1} = \frac{c}{b+c} ; \quad \frac{n_1}{n} = \frac{c}{a} \quad (6)$$

$$\frac{\text{masă } H_2}{\text{masă aer}} = \frac{(2a-b)M_{H_2}}{(n_1-c)M_{aer}} = \frac{(2a-b)d}{n_1-c} = k \quad (7)$$

Ținându-se seama de relația (7) de egalitățile precedente se obține :

$$x = \frac{H}{\sqrt{1 + \frac{k}{d}}}$$

### 3.1.2 Amestecuri în stare lichidă (soluții)

#### 3.1.2.1. Modalități de exprimare a concentrațiilor soluțiilor

1. În anumite tipuri de cercetări fizico-chimice se folosește așa-numita concentrație molală (numărul de moli de substanță raportat la 1 000 g solvent). Să se deducă o formulă de calcul care să permită

trecerea de la concentrația procentuală  $c_p$  și molară  $c_M$  la cea molală  $c_m$  pentru substanța  $A_xB_y$  dizolvată într-un solvent oarecare, dacă densitatea soluției ce se obține este  $\rho$ .

Olimpiadă U.R.S.S.

R. Dacă  $M_A$  și  $M_B$  sînt masele atomice ale elementului A, respectiv B, masa molară a substanței  $A_xB_y$  este:  $M = xM_A + yM_B$ .

Se cunoaște deci că în 1 000 g solvent sînt dizolvați  $c_m$  moli de substanță  $A_xB_y$ , adică  $Mc_m$  grame. Masa soluției este  $m = 1\,000 + Mc_m$  grame, iar volumul ei:

$$V = \frac{1\,000 + Mc_m}{\rho} \text{ (cm}^3\text{)}.$$

— Dacă în  $m$  grame soluție sînt  $Mc_m$  grame substanță, în 100 grame vor reveni:

$$c_p = \frac{Mc_m}{m} \cdot 100 = \frac{Mc_m}{1\,000 + Mc_m} \cdot 100 = \frac{(xM_A + yM_B)c_m}{1\,000 + (xM_A + yM_B)c_m} \cdot 100 \text{ g}$$

— Cum în  $V$  cm<sup>3</sup> soluție există  $c_m$  moli substanță, la 1 000 cm<sup>3</sup> soluție vor reveni:

$$c_M = \frac{1\,000}{V} c_m = \frac{1\,000\rho c_m}{1\,000 + Mc_m} = \frac{1\,000\rho c_m}{1\,000 + (xM_A + yM_B)c_m} \text{ moli.}$$

Relațiile ce există între diferitele moduri de exprimare a concentrației unei soluții sînt date în tabelul 6.

Tabelul 6

	$c_p$	$c_M$	$c_N$	$c_m$
$c_p$	—	$\frac{Mc_M}{10\rho}$	$\frac{Ec_N}{10\rho}$	$\frac{100 Mc_m}{1\,000 + Mc_m}$
$c_M$	$\frac{10\rho c_p}{M}$	—	$\frac{E}{M} c_N$	$\frac{1\,000\rho c_m}{1\,000 + Mc_m}$
$c_N$	$\frac{10\rho c_p}{E}$	$\frac{M}{E} c_M$	—	$\frac{1\,000\rho c_m M}{(1\,000 + Mc_m)E}$
$c_m$	$\frac{1\,000 c_p}{M(100 - c_p)}$	$\frac{1\,000 c_M}{1\,000\rho - Mc_M}$	$\frac{1\,000 c_N E}{(1\,000 - Ec_N)M}$	—

( $c_N$  este concentrația normală a soluției,  $E$  este echivaleptul-gram al substanței dizolvate).



2. Care este concentrația molară maximă posibilă a unei substanțe într-o soluție? Se cunosc masa moleculară  $M$  și densitatea  $\rho_0$  a substanței pure. Aplicație pentru apă.

R. Evident că maximul de concentrație corespunde unei soluții de concentrație 100%, adică substanței pure. În  $1\,000\text{ cm}^3$  de substanță pură ( $1\,000 \cdot \rho_0$  grame) sînt  $\frac{1000 \cdot \rho_0}{M}$  moli. Deci

$$\max c_M = \frac{1000 \cdot \rho_0}{M} \text{ (moli/l)}.$$

Pentru apă se obține  $\max c_M = \frac{1\,000 \cdot 1}{18} = 55,55 \text{ moli/l}$ .

3. O soluție cu densitatea  $\rho = 1,051 \text{ g/cm}^3$  conține  $0,4 \text{ moli/l}$  zahăr de trestie. a) Care este molalitatea soluției? b) Controlați dacă densitatea zahărului de trestie este modificată față de cea a zahărului solid pur. (Densitatea apei în soluție este identică cu densitatea solventului pur, densitatea zahărului solid pur este  $1,5860 \text{ g/cm}^3$ .)

R. D. Germană 1976

R. a) concentrația molară a soluției este:  $c_m = \frac{1\,000 c_M}{1\,000 - M c_M} = 0,437 \text{ moli/1\,000 g apă}$ .

b) considerînd soluția perfectă (nu există interacțiuni) volumul ei se poate calcula prin aditivitate (ca la gaze):

$$V_{\text{sol}} = \sum V_{\text{component}} = V_{\text{zahăr}} + V_{\text{apă}} = \frac{m_{\text{zahăr}}}{\rho_{\text{zahăr}}} + \frac{m_{\text{apă}}}{\rho_{\text{apă}}}$$

$$1\,000 = \frac{0,4342}{\rho_{\text{zahăr}}} + \frac{1\,000 \cdot 1,051 - 0,4 \cdot 342}{1} \quad (1)$$

de unde  $\rho_{\text{zahăr}} = 1,5944 \text{ g/cm}^3$ .

Densitatea zahărului de trestie, calculată după formula (1) este cu  $\Delta\rho = 1,5960 - 1,5944 = 0,0016 \text{ g/cm}^3$  mai mică decît a zahărului solid pur.

4. Care este densitatea unei soluții care conține  $m$  grame de substanță în  $V$  litri soluție și are concentrația  $c\%$ ?

R. În  $V$  l soluție sînt dizolvate  $m = V\rho \cdot \frac{c}{100}$  g substanță.

Deci  $\rho = \frac{100 \cdot m}{cV} \text{ g/l}$ .

5. În ce raport masic trebuie să se amestece\* două soluții de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de concentrație 62,9% și respectiv 92,5% pentru a se obține o soluție 73,6%?

R. P. Ungară 1970.

R. Fie  $m_1$  masa soluției de 62,9% și  $m_2$  cea a soluției de 92,5%; masa totală a amestecului lor este:

$$m_1 + m_2 = m \quad (1)$$

În soluția de concentrație 62,9% sînt  $\frac{62,9}{100} m_1$  grame  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , în cea de concentrație 92,5% sînt  $\frac{92,5}{100} m_2$  grame  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , iar în soluția finală sînt  $\frac{73,6}{100} m$  grame  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

$$\frac{62,9}{100} m_1 + \frac{92,5}{100} m_2 = \frac{73,6}{100} m. \quad (2)$$

Din relațiile (1) și (2) se obține:  $m_1/m_2 = 189/107 = 1,766/1$ .

6. În ce raport volumetric trebuie să se amestece o soluție 7% de acid fosforic ( $\rho_1 = 1,04 \text{ g/cm}^3$ ) cu o soluție 21,6% a aceluiași acid ( $\rho_2 = 1,13 \text{ g/cm}^3$ ) pentru a prepara o soluție de concentrație 10%?

R. P. Ungară 1975

R. Amestecul rezultat, de masă ( $V_1 \cdot \rho_1 + V_2 \cdot \rho_2$ ) grame, conține:

$$(V_1 \rho_1 + V_2 \rho_2) \frac{c}{100} = V_1 \rho_1 \frac{c_1}{100} + V_2 \rho_2 \frac{c_2}{100} \text{ grame } \text{H}_3\text{PO}_4,$$

de unde:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{\rho_2(c_2 - c)}{\rho_1(c - c_1)} = \frac{1,13 \cdot (21,6 - 10)}{1,04 \cdot (10 - 7)} \approx 4,2.$$

7. Ce cantități de soluție 30% și de soluție 98% de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  trebuie utilizate pentru obținerea a  $200 \text{ cm}^3$  soluție 5M cu densitatea  $\rho = 1,286 \text{ g/cm}^3$ ?

Olimpiadă 1975

R. Fie  $x$  g masa soluției 20%,  $y$  g masa soluției 98%. Amestecul lor va cântări deci:

$$x + y = 200 \cdot 1,286 = 257,2 \text{ grame} \quad (1)$$

În  $200 \text{ cm}^3$  soluție finală 5M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sînt:

$$\frac{30}{100} x + \frac{98}{100} y = \frac{5 \cdot 98 \cdot 200}{1000} = 98 \text{ g } \text{H}_2\text{SO}_4 \quad (2)$$

\* *Refineft*: în problemele de amestec a soluțiilor se aplică legea conservării masei:

a — masa soluției finale este suma maselor soluțiilor amestecate;

b — cantitatea finală de substanță din amestec este suma maselor de substanță din fiecare soluție inițială.

Din (1) și (2) se obține :

$$x = 226,553 ; y = 30,647.$$

8. Se amestecă :

$m_1 = 800$  g soluție  $c_1 = 14\%$  de  $H_2SO_4$  cu  $\rho_1 = 1,095$  g/cm<sup>3</sup> ;

$m_2 = 600$  g soluție  $c_2 = 20\%$  de  $H_2SO_4$  cu  $\rho_2 = 1,14$  g/cm<sup>3</sup> ;

$m_3 = 400$  g soluție  $c_3 = 62\%$  de  $H_2SO_4$  cu  $\rho_3 = 1,52$  g/cm<sup>3</sup> ;

$V = 1\,200$  cm<sup>3</sup> apă distilată cu  $\rho_0 = 1$  g/cm<sup>3</sup>.

Se cere concentrația procentuală, molară și normală a soluției rezultate.

Admitere Institutul Politehnic București 1969

R. Masa amestecului final este :

$$m = m_1 + m_2 + m_3 + V_0\rho_0 = 3\,000$$
 g

Cantitatea totală de acid din acest amestec este :

$$\frac{mc_p}{100} = \frac{m_1c_1}{100} + \frac{m_2c_2}{100} + \frac{m_3c_3}{100} ; c_p = 15,866\%$$

Volumul soluției finale, neglijând variațiile de volum la amestecare, va fi :

$$V = V_0 + \frac{m_1}{\rho_1} + \frac{m_2}{\rho_2} + \frac{m_3}{\rho_3} \approx 2\,720$$
 cm<sup>3</sup>

În acest volum sînt conținuți :  $\frac{m_1c_1 + m_2c_2 + m_3c_3}{100 \cdot 98}$  moli  $H_2SO_4$  ;

la  $1\,000$  cm<sup>3</sup> vor reveni :

$$c_M = \frac{1\,000 \cdot (m_1c_1 + m_2c_2 + m_3c_3)}{V} = 1,78$$
 moli/l ;

$c_N = 2 \cdot c_M = 3,56$  vali/l, deoarece  $H_2SO_4$  este un acid dibazic.

9. Se amestecă două soluții de  $H_2SO_4$ , una de concentrație 80%, cealaltă de concentrație 10%. Se cere : a) raportul în care trebuie amestecate cele două soluții pentru a obține o soluție cu concentrația 20% ; b) cantitățile de soluții de 80% și 10% care trebuie amestecate pentru a obține 700 g soluție de concentrație 20% ; c) știind că densitatea soluției 20% de  $H_2SO_4$  este de 1,15 g/cm<sup>3</sup>, să se determine concentrația molară, normală și molală a acestei soluții.

Olimpiadă 1972



R. a)  $1/6$  ; b) 100 g soluție 80 % și 600 g soluție 10 % ; c)  $c_N = 2,32$  ;  $c_N = 4,62$ ,  $c_m = 2,55$ .

10.  $V_1$  litri apă de mare conțin  $m$  grame de săruri. Câți litri de apă distilată trebuie să se adauge pentru ca în  $V_2$  litri din amestecul rezultat să fie  $q$  grame săruri ?

$$R. V_{ap\acute{a}} = \frac{mV_2 - qV_1}{q} \text{ cm}^3.$$

11. Care este volumul apei ce trebuie evaporată din  $V$  litri soluție de concentrație  $c_1$  moli/l pentru a se obține o soluție de concentrație  $c_2$  moli/l ?

R. În soluția inițială sînt  $Vc_1 \cdot 10^{-3}$  moli substanță ; soluția finală, rezultată prin evaporarea a  $X \text{ cm}^3$  apă, trebuie să conțină aceeași cantitate de substanță :

$$\frac{(V - X)}{1000} c_2 = \frac{Vc_1}{1000} ; X = \frac{V(c_2 - c_1)}{c_2} \text{ cm}^3.$$

12. Ce cantitate de substanță trebuie să se adauge în  $G$  grame soluție de concentrație  $c_1$  % pentru a obține o soluție de concentrație  $c_2$  % ?

$$R. \text{Trebuie să se adauge } m = \frac{G(c_2 - c_1)}{100 - c_2}.$$

13. Un amestec format din alcool metilic  $\text{CH}_3\text{OH}$  și alcool etilic  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  conține 0,387 g oxigen/g amestec. Să se calculeze compoziția procentuală de masă a amestecului.

Olimpiadă 1978

R. 1 g amestec, format din  $x$  moli  $\text{CH}_3\text{OH}$  și  $y$  moli  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  :

$$32x + 46y = 1 \quad (1)$$

conține :

$$16(x + y) = 0,387 \text{ g oxigen} \quad (2)$$

$$x = 8,044 \cdot 10^{-3} ; y = 16,143 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{CH}_3\text{OH} \% = \frac{32x}{1} \cdot 100 = 25,74 ; \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \% = \frac{46y}{1} \cdot 100 = 74,26.$$

14. Într-un rezervor care conține  $V$  litri apă se toarnă la început  $V$  litri soluție  $p$  % în volume de acid acetic, și după ce se amestecă se scoate o cantitate egală (adică  $V$  litri) din amestecul format. De câte ori trebuie

repetată această operație pentru ca în rezervor să se obțină soluție cu concentrația  $q\%$  în volume? Se neglijează variația volumului la amestecare.

R. Volumul soluției inițiale din rezervor este  $V + V = 2V$  litri. După prima amestecare în rezervor sînt  $\frac{pV}{100}$  litri acid acetic. Odată cu scoaterea a  $V$  litri soluție se scoate și jumătate din volumul acidului adică  $\frac{V}{2 \cdot 100}$  litri. Rezervorul mai conține  $\frac{pV}{200}$  litri acid. După a doua amestecare, volumul soluției din rezervor este  $2V$  și conține  $\frac{pV}{200} + \frac{pV}{100} = \frac{pV}{100} \left(1 + \frac{1}{2}\right)$  litri acid ș.a.m.d. Procesul decurge după schema din tabelul 7.

Tabelul 7

Numărul operației	Volumul total de acid din rezervorul plin	Volumul de acid care se scoate	Volumul de acid rămas
1	$\frac{pV}{100}$	$\frac{pV}{2 \cdot 100}$	$\frac{pV}{100} - \frac{pV}{2 \cdot 100} = \frac{pV}{200}$
2	$\frac{pV}{200} + \frac{pV}{100} = \frac{pV}{100} \left(1 + \frac{1}{2}\right)$	$\frac{pV}{200} \left(1 + \frac{1}{2}\right)$	$\frac{pV}{200} \left(1 + \frac{1}{2}\right)$
3	$\frac{pV}{200} \left(1 + \frac{1}{2}\right) + \frac{pV}{100} =$ $= \frac{pV}{100} \left(1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{4}\right)$	$\frac{pV}{200} \left(1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{4}\right)$	$\frac{pV}{200} \left(1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{4}\right)$
⋮	⋮	⋮	⋮
$n$	$\frac{pV}{100} \left(1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{4} + \dots + \frac{1}{2^{n-1}}\right)$	$\frac{pV}{200} \left(1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{4} + \dots + \frac{1}{2^{n-1}}\right)$	$\frac{pV}{200} \left(1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{4} + \dots + \frac{1}{2^{n-1}}\right)$

După a  $n$ -a operație de umplere, rezervorul plin ( $2V$  litri soluție) conține:  $\frac{pV}{100} \left(1 + \frac{1}{2} + \dots + \frac{1}{2^{n-1}}\right)$  litri acid. Paranteza reprezintă suma  $S$  a unei progresii geometrice cu rația  $r = 1/2$ , deci

$$S = \frac{1 - r^n}{1 - r} = \frac{1 - (1/2)^n}{1 - 1/2} = \frac{2^n - 1}{2^{n-1}}.$$

Volumul de acid acetic din rezervor după a  $n$ -a operație este  $\frac{pV}{100} \cdot \frac{2^n - 1}{2^{n-1}}$ . Deci concentrația volumetrică în acid acetic este în acest caz:

$$\frac{\frac{pV}{100} \cdot \frac{2^n - 1}{2^{n-1}}}{2V} \cdot 100 = q, \text{ de unde } n = \frac{\lg p - \lg(p - q)}{\lg 2}.$$

### 3.1.2.2. Solubilitate. Hidrați

1. La  $0^\circ\text{C}$  și 1 atm un volum de apă dizolvă 500 de volume de HCl gazos. Care este concentrația procentuală a soluției astfel obținute? Generalizare.

R.  $1 \text{ cm}^3$  de apă cântărește aproximativ 1 g (densitatea apei la  $0^\circ\text{C}$  este  $\approx 1 \text{ g/cm}^3$ ). Masa a  $500 \text{ cm}^3$  HCl (c.n.) este :

$$m = V \rho^\circ = V \cdot \frac{M_{\text{HCl}}}{22,4} = 0,5 \cdot \frac{36,5}{22,4} = 0,8147 \text{ g}$$

Masa soluției formate este  $1 + 0,8147 = 1,8147 \text{ g}$  și conține :

$$\text{HCl}\% = \frac{0,8147}{1,8147} \cdot 100 = 44,89$$

Generalizare. La  $t^\circ\text{C}$  un  $\text{cm}^3$  de solvent ( $\rho \text{ g}$ ) dizolvă  $V \text{ cm}^3$  de gaz cu masa moleculară  $M$ , adică  $m = \frac{pVM}{RT} \text{ g}$  gaz, rezultând  $(\rho + m) \text{ g}$  soluție.

$$\text{Gaz \%} = \frac{100}{\frac{\rho RT}{pMV} + 1} \quad (\text{în care } T = 273 + t)$$

2. La  $20^\circ\text{C}$  și 1 atm un volum de apă dizolvă 2,6 volume de  $\text{H}_2\text{S}$ . Care este concentrația procentuală a soluției saturate?

R. Se folosește rezultatul problemei precedente, pentru  $M = 34$ ,  $V = 2,6 \text{ cm}^3$ ,  $T = 293 \text{ K}$  și rezultă :

$$\text{H}_2\text{S \%} = \frac{100}{\frac{RT}{pMV} + 1} = 0,36$$

3. Se barbotează prin apă, în c.n., un amestec gazos format din  $n$  gaze. Să se determine compoziția % volume a amestecului gazos ce se obține prin fierberea apei saturate cu amestec inițial. Se cunosc : compo-



ziția gazului inițial  $q_1, q_2, \dots, q_n\%$ , și coeficienții de absorbție în apă (în c.n.) a gazelor,  $K_1, K_2, \dots, K_n$ . Aplicație pentru aer:  $q_1 = 78$ ,  $q_2 = 21$ ,  $q_3 = 1$ ,  $K_1 = 23,9$ ,  $K_2 = 48,9$ ,  $K_3 = 53$ .

R. Dacă  $P$  este presiunea totală a amestecului inițial, presiunile parțiale ale gazelor componente vor fi:  $p_1 = P \frac{q_1}{100}$ ,  $\dots$ ,  $p_n = P \frac{q_n}{100}$ . Conform legii Henry, într-un litru de apă vor fi dizolvați:  $V_1 = K_1 p_1 = K_1 \cdot \frac{P q_1}{100}$  cm<sup>3</sup> gaz  $G_1$ ,  $V_2 = \frac{K_2 P q_2}{100}$  cm<sup>3</sup> gaz  $G_2$ ,  $\dots$ ,  $V_n = \frac{K_n P q_n}{100}$  cm<sup>3</sup> gaz  $G_n$ . Volumul total al gazelor dizolvate este:

$$V_T = \sum_{i=1}^n V_i = \frac{P}{100} \sum_{i=1}^n K_i q_i.$$

Amestecul gazos obținut prin fierberea apei are următoarea compoziție volumetrică:

$$G_1\% = \frac{V_1}{V_T} \cdot 100 = \frac{q_1 K_1}{\sum_{i=1}^n q_i K_i} \cdot 100; \dots G_n\% = \frac{V_n}{V_T} \cdot 100 = \frac{q_n K_n}{\sum_{i=1}^n q_i K_i} \cdot 100$$

Aplicație.  $V_T = 23,9 \cdot \frac{78}{100} + 48,9 \cdot \frac{21}{100} + 53 \cdot \frac{1}{100} = 29,45$  cm<sup>3</sup>.  $G_1\% = \frac{18,65}{29,45} \cdot 100 = 63,3$  (azotul),  $G_2\% = \frac{10,27}{29,45} \cdot 100 = 34,9$  (oxigenul),

$G_3\% = \frac{0,53}{29,45} \cdot 100 = 1,8$  (argonul).

4. Se barbotează printr-un litru de apă un amestec de azot și argon (c.n.), obținându-se o soluție saturată. La fierberea soluției saturate se obține un amestec gazos care conține 63,44% azot și 36,56% argon. Care a fost compoziția % volume a amestecului inițial? Se dau coeficienții de absorbție în apă în condiții normale:  $K_{N_2} = 23$ ,  $K_{Ar} = 53$ .

R. Dacă  $p_{N_2}$  și  $p_{Ar}$  sînt presiunile parțiale ale celor două gaze, iar  $P$  este presiunea totală a amestecului, rezultă conform legii lui Dalton

$$P = p_{N_2} + p_{Ar} = 1 \text{ (atm)} \quad (1)$$

Fie  $x$  și  $y$  fracția de volum a  $N_2$ , respectiv Ar. Rezultă  $p_{N_2} = xP$  și  $p_{Ar} = yP$ , cu condiția:

$$x + y = 1 \quad (2)$$

Volumul de gaz absorbit într-un litru de apă este proporțional cu presiunea sa parțială (legea lui Henry):

$$V_{N_2} = K_{N_2} \cdot p_{N_2} = K_{N_2} \cdot xP; V_{Ar} = K_{Ar} \cdot p_{Ar} = K_{Ar} \cdot yP$$

La fierberea soluției se degajă gazele absorbite :

$$V_T = V_{N_2} + V_{Ar} = P(xK_{N_2} + yK_{Ar})$$

Acest amestec conține :

$$N_2 \% = \frac{PxK_{N_2}}{P(xK_{N_2} + yK_{Ar})} \cdot 100 = \frac{xK_{N_2}}{xK_{N_2} + yK_{Ar}} \cdot 100 = 63,44 \quad (3)$$

$$Ar \% = \frac{y \cdot K_{Ar}}{xK_{N_2} + yK_{Ar}} \cdot 100 = 36,56. \quad (4)$$

Împărțind relația (3) la (4) se obține :

$$\frac{x \cdot K_{N_2}}{y \cdot K_{Ar}} = \frac{63,44}{36,56} \quad (5)$$

care se introduce în relația (2) :

$$x = \frac{63,44 \cdot K_{N_2}}{36,56 \cdot K_{N_2} + 63,44 \cdot K_{Ar}} = 0,3471 ; y = 1 - x = 0,6529$$

Amestecul inițial conținea deci 34,71%  $N_2$  și 65,29% Ar.

5. Se barbotează prin apă un amestec format din două gaze A și B cu coeficienții de absorbție în condiții normale  $K_A$  și respectiv  $K_B$ . La fierberea a  $V$  litri de apă saturată cu amestec gazos se obține  $\Delta V$  cm<sup>3</sup> de gaze (c.n.). Să se determine compoziția procentuală volumetrică a amestecului inițial și a celui obținut prin fierberea apei.

R. Se folosesc ecuațiile stabilite la problema precedentă, aplicate la un volum  $V$  de soluție :

$$x_A + x_B = 1 \quad (1)$$

$$V_T = V(x_A K_A + x_B K_B) = \Delta V \quad (2)$$

$$\text{Amestecul inițial conține } x_A = \frac{\Delta V - V \cdot K_B}{V(K_A - K_B)} ; x_B = \frac{V \cdot K_A - \Delta V}{V(K_A - K_B)} .$$

Compoziția amestecului obținut la fierberea soluției saturate este :

$$A \% = \frac{V_A}{\Delta V} \cdot 100 = \frac{V \cdot x_A \cdot K_A}{\Delta V} \cdot 100 = \frac{(\Delta V - V \cdot K_B)K_A}{(K_A - K_B) \cdot \Delta V} \cdot 100$$

$$B \% = \frac{V \cdot x_B \cdot K_B}{V} \cdot 100 = \frac{(V \cdot K_A - \Delta V)K_B}{(K_A - K_B) \cdot \Delta V} \cdot 100$$

6. Să se răspundă la următoarele întrebări—test referitoare la solubilitatea gazelor :

a. Ce tip de legături se formează la dizolvarea hidrogenului în apă ?

b. În care solvenți, polari sau nepolari, sînt gazele rare mai solubile? De ce?

c. Cum variază solubilitatea unui gaz într-un solvent cu creșterea temperaturii? Dați toate explicațiile necesare.

d. Cum pot fi îndepărtate gazele absorbite într-un dizolvant? Explicați mecanismul fenomenelor respective.

e. Credeți că solubilitatea oxigenului este mai mare în apă pură sau într-o soluție de NaCl? Explicați de ce.

f. Așezați gazele următoare în ordinea crescîndă a solubilității lor în apă:  $H_2$ , CO,  $O_2$ , He,  $NH_3$ ,  $N_2$ , HCl,  $CO_2$ .

R. Vezi [1] p. 606.

7.  $G$  grame soluție  $c\%$  se răcește la  $t^\circ C$ . Să se determine cantitatea de sare care se depune, dacă solubilitatea sării la această temperatură este  $s$  grame/100 g apă.

R. Soluția inițială conține  $\frac{Gc}{100}$  g sare și  $\frac{G(100-c)}{100}$  g apă. Prin răcire la  $t^\circ C$  se depun  $X$  g sare, iar deasupra sării solide depuse rămîne o soluție saturată de sare. Cum 100 g apă dizolvă  $s$  grame sare, în  $\frac{G(100-c)}{100}$  g apă se dizolvă  $\frac{G(100-c)}{100} \cdot \frac{s}{100}$  g sare. Cantitatea de sare ce se depune este deci:

$$X = \frac{Gc}{100} - \frac{G(100-c)s}{100} = G \cdot 10^{-4} [100 \cdot c - s \cdot (100 - c)] \text{ grame.}$$

8. La  $t_1^\circ C$  solubilitatea unei substanțe este  $s_1$ , iar la  $t_2^\circ C$  este  $s_2$  ( $s_1 > s_2$ ). Care este cantitatea de substanță ce se depune, dacă  $G_g$  de soluție saturată la  $t_1^\circ C$  se aduc la  $t_2^\circ C$ ?

R. Această problemă este un caz particular al celei precedente, în care soluția inițială este saturată. La  $t_1^\circ C$ , 100 g de solvent dizolvă  $s_1$  grame substanță. Concentrația acestei soluții saturate este:  $c\% = \frac{s_1}{100 + s_1} \cdot 100$ . Cantitatea de substanță care se depune este:

$$X = G \cdot 10^{-4} \left[ \frac{100 \cdot s_1}{100 + s_1} - s_2 \left( 100 - \frac{100 \cdot s_1}{100 + s_1} \right) \right] = G \frac{s_1 - s_2}{100 + s_1} \text{ grame.}$$

9. O cantitate de 100 g apă dizolvă la  $60^\circ C$  110 g  $KNO_3$ , iar la  $20^\circ C$  numai 30 g  $KNO_3$ .

a) ce concentrații procentuale au soluțiile saturate?;

b) cîte grame de  $KNO_3$  se depun dacă se răcesc 100 g soluție saturată la  $60^\circ C$  pînă la  $20^\circ C$ ?

R. P. Ungară 1970



R. Se aplică rezultatul problemei precedente, cu  $s_1 = 110$ ,  $s_2 = 30$ ,  $G = 100$ .

$$\text{a) la } 60^\circ\text{C} : c_1 = \frac{s_1}{100 + s_1} \cdot 100 = 52,38 \% ;$$

$$\text{la } 30^\circ\text{C} : c_2 = \frac{s_2}{100 + s_2} \cdot 100 = 23,07 \% ;$$

$$\text{b) } X = \frac{G(s_1 - s_2)}{100 + s_1} = 38,09 \text{ g.}$$

10. O cantitate de 100 g apă dizolvă la  $100^\circ\text{C}$  34,2 g  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . Prin răcirea la  $40^\circ\text{C}$  a 1 000 g soluție saturată la  $100^\circ\text{C}$  se depun 149 g  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . Să se calculeze concentrația în procente de masă a soluției de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . Să se calculeze concentrația în procente de masă a soluției de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  saturată la  $40^\circ\text{C}$ .

R. P. Ungară 1970

R. Se folosește rezultatul problemei 3.1.2.2.-8 pentru  $t_1 = 100^\circ\text{C}$ ,  $t_2 = 40^\circ\text{C}$ ,  $s_1 = 34,2$ ,  $G = 1\,000$ ,  $X = 149$ . Rezultă :

$$s_2 = s_1 - \frac{(100 + s_1)}{G} = 14,2 \text{ g } \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 / 100 \text{ g apă.}$$

11. La  $40,3 \text{ cm}^3$  soluție 37,8% de  $\text{HNO}_3$  ( $\rho = 1,24 \text{ g/cm}^3$ ) se adaugă foarte atent, la rece, soluție 33,6% de  $\text{KOH}$  până la neutralizare totală. Soluția se răcește apoi la  $0^\circ\text{C}$ . Ce cantitate de sare se depune, dacă soluția saturată la  $0^\circ\text{C}$  conține 11,6%  $\text{KNO}_3$  ?

Olimpiadă U.R.S.S.

R. În soluția de  $\text{HNO}_3$  sînt :  $40,3 \cdot 1,24 \cdot \frac{37,8}{100} = 18,8894 \text{ g } \text{HNO}_3$  (0,2998 moli). Pentru neutralizare sînt necesare  $56 \cdot 0,2998 = 16,7888 \text{ g } \text{KOH}$ , obținîndu-se :  $101 \cdot 0,2998 = 30,2798 \text{ g } \text{KNO}_3$ . Masa soluției finale, formată numai din  $\text{KNO}_3$  și apă, se calculează adunînd masele soluțiilor ce au reacționat :

$$m = V \cdot \rho = 40,3 \cdot 1,24 = 49,972 \text{ g soluție } 37,8\% \text{ } \text{HNO}_3 ;$$

$$m' = 16,7888 \cdot \frac{100}{33,6} = 49,966 \text{ g soluție } 33,6\% \text{ } \text{KOH} ;$$

$$m_T = m + m' = 49,972 + 49,966 = 99,938 \approx 100 \text{ g.}$$

Prin răcirea soluției finale se depun  $X \text{ g } \text{KNO}_3$ . Rămîn  $(100 - X)$  grame soluție saturată, ce conține  $(30,2898 - X) \text{ g } \text{KNO}_3$ . Procentual :

$$\text{KNO}_3 \% = \frac{30,2898 - X}{100 - X} \cdot 100 = 11,6 ; X = 22,3978 \text{ g.}$$

12. Se neutralizează exact 100 cm<sup>3</sup> soluție 33,8 % HNO<sub>3</sub> ( $\rho = 1,21$  g/cm<sup>3</sup>) cu soluție 20 % de KOH. Soluția este răcită la 0°C. Cite grame de KNO<sub>3</sub> se depun, dacă 100 g apă dizolvă la 0°C 13,3 g de KNO<sub>3</sub> ?

R. P. Ungară 1970

R. Se depun  $\approx 30$  g KNO<sub>3</sub>.

13. O substanță anhidră are masa moleculară  $M$ . Știind că din  $m_1$  grame hidrat al acestei substanțe s-au obținut prin încălzire  $m_2$  grame substanță anhidră, să se determine numărul de molecule de apă cu care cristalizează substanța.

R. Dacă  $x$  este numărul de molecule de apă dintr-o moleculă de hidrat, atunci masa unui mol de hidrat este  $(M + 18x)$  grame. La încălzirea hidraților, se pierde apa de cristalizare, obținându-se substanța anhidră. Se poate deci scrie :

$$\left| \begin{array}{cc} \text{hidrat (g)} & \text{substanță anhidră (g)} \\ M + 18x & M \\ m_1 & m_2 \end{array} \right| = 0 ; x = \frac{M(m_1 - m_2)}{18 \cdot m_2}$$

14. Prin dizolvarea a  $m_1$  g hidrat în  $m_2$  grame de apă se obține o soluție cu concentrația  $q\%$ , calculată în sare anhidră. Să se determine numărul de molecule de apă ( $x$ ) cu care cristalizează substanța. Masa moleculară a substanței anhidre este  $M$ .

R. Cantitatea  $m'$  de substanță anhidră din cele  $(m_1 + m_2)$  grame soluție formată este :

$$m' = (m_1 + m_2) \cdot \frac{q}{100}$$

Deci  $m$  grame hidrat conțin  $m'$  grame substanță anhidră și reluându-se raționamentul de la problema precedentă rezultă :

$$x = \frac{M(m_1 - m')}{18 \cdot m'} = \frac{M[100m_1 - (m_1 + m_2)q]}{18(m_1 + m_2)q}$$

15. Se dizolvă 143 g de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · 10H<sub>2</sub>O într-o cantitate de apă astfel aleasă încât să se formeze o soluție saturată la 30°C. Se cere : a) cantitatea de apă necesară, dacă solubilitatea substanței anhidre la 30°C este de 29 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/100 g apă ; b) solubilitatea substanței anhidre la 10°C ,dacă prin răcirea soluției saturate la 30°C se depun 108,2 g de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · 10H<sub>2</sub>O.

Olimpiadă 1977

R. a) 143 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  ( $\frac{143}{286} = 0,5$  moli) sînt 0,5 moli  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (53 g) și 0,5 · 10 moli  $\text{H}_2\text{O}$  (90 g). Pentru formarea unei soluții saturate la 30°C trebuie să se adauge X g apă. Rezultă :

$$\begin{array}{cc} \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ (g)} & \text{H}_2\text{O (g)} \\ \left| \begin{array}{cc} 29 & 100 \\ 53 & 90 + X \end{array} \right| & = 0 ; X = 92,758 \text{ g apă} \end{array}$$

b) 108,2 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  reprezintă  $n = \frac{108,2}{286} = 0,37832$  moli.

Soluția saturată la 10°C conține (53 - 106n) g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  și (90 + X - 18n) g apă.

$$\begin{array}{cc} \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ (g)} & \text{H}_2\text{O (g)} \\ \left| \begin{array}{cc} 53 - 106n & 50 + X - 18n \\ s^{10^\circ\text{C}} & 100 \end{array} \right| & = 0 ; s^{10^\circ\text{C}} = 7,3306 \end{array}$$

16. Se dizolvă 20 g CuO într-o cantitate de soluție caldă de concentrație 20%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Știind că această cantitate este suficientă pentru a transforma CuO în  $\text{CuSO}_4$ , să se calculeze cîte grame de cristale de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  se depun (se separă) dacă soluția se răcește pînă la temperatura de 20°C. La această temperatură 100 g apă dizolvă 20,9 g  $\text{CuSO}_4$  anhidru.

Olimpiada Internațională de Chimie 1970

R.  $\text{CuO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . În reacția cu 20 g CuO (0,25 moli) se consumă 0,25 moli  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (24,5 g) cuprinși în  $24,5 \cdot \frac{100}{20} = 122,5$  g soluție 20%. Din reacție se obțin 40 g  $\text{CuSO}_4$ . Soluția de sare obținută din reacție (20 + 122,5 = 142,5 g) conține deci 142,5 - 40 = 102,5 g apă. La răcirea soluției se depun x moli  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , extrăgîndu-se astfel din soluție  $18 \cdot 5 \cdot x = 90x$  grame apă.  $\text{CuSO}_4$  nedepus, (40 - 160x) grame, și apa rămasă, (102,5 - 90x) grame, formează o soluție saturată, în care există raportul :

$$\frac{m_{\text{CuSO}_4}}{m_{\text{apă}}} = \frac{40 - 160x}{102,5 - 90x} = \frac{20,9}{100} ;$$

de unde :  $x = 0,131578$ .

Se depun prin urmare  $250x = 32,8915$  g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

17. O substanță Y, cu masa moleculară M, cristalizează cu n molecule de apă per moleculă. G grame soluție c% de substanță Y se răcesc la o temperatură t°C. Ce cantitate de substanță cristalizată se va de-



pune, dacă solubilitatea substanței anhidre la această temperatură este  $s$ ?

$$\text{R. Se depun } \frac{G(M + 18n)[c(100 - s) - 100s]}{100(100M - 18ns)} \text{ grame hidrat } Y \cdot n\text{H}_2\text{O}.$$

### 3.1.3. Amestecuri solide

1. Analiza unui copolimer clorură de vinil-acetat de vinil, indică un conținut masic de 23,92% clor. Ce proporție din cei doi monomeri conține polimerul?

Olimpiadă 1970

R. În 100 g copolimer sînt  $x$  moli grupări  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$  și  $y$  moli grupări  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ :

$$62,5x + 86y = 100 \quad (1)$$

Clorul se găsește numai în  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ :

$$35,5x = 23,92 \text{ grame} \quad (2)$$

$$x = 0,673; y = 0,673; x : y = 1 : 1$$

$$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}\% = 62,5x = 42,06; \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\% = 86y = 57,88$$

2. Un amestec de clorură de  $\text{Cu(I)}$  și clorură de  $\text{Cu(II)}$  conține  $q = 48,30\%$  clor. Să se determine compoziția procentuală în cloruri a amestecului. Între ce limite poate varia conținutul de clor al amestecului?

R. 100 g amestec format din  $x$  moli  $\text{CuCl}_2$  și  $y$  moli  $\text{CuCl}$ :

$$135x + 99,5y = 100, \quad (1)$$

conține:

$$35,5(2x + y) = 48,03 \text{ g clor} \quad (2)$$

$$x = 0,54; y = 0,27$$

$$\text{CuCl}_2\% = \frac{135x}{100} \cdot 100 = 72,90; \text{CuCl}\% = 99,5y = 26,86.$$

Compoziția amestecului poate varia între 0%  $\text{CuCl}_2$  (există numai  $\text{CuCl}$ ) și 100%  $\text{CuCl}_2$  (nu există  $\text{CuCl}$ ). Conținutul maxim posibil de clor îl va avea deci un amestec ce conține numai componentul cel mai bogat în clor (100%  $\text{CuCl}_2$ )

$$\max \text{Cl}\% = \text{Cl}\% (\text{CuCl}_2) = \frac{2 \cdot 35,5}{135} \cdot 100 = 52,59;$$

$$\text{Analog: } \min \text{Cl}\% = \text{Cl}\% (\text{CuCl}) = \frac{35,5}{99,5} \cdot 100 = 35,67.$$

Pentru un amestec  $\text{CuCl}_2 + \text{CuCl}$ , compoziția  $\text{Cl}\%$  variază între limitele de mai sus :  $35,67 \leq \text{Cl}\% \leq 52,59$ .

3. Analiza unui amestec de iodură de propil  $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$  și bromură de etil  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  a arătat că amestecul\* conține  $q\%$  halogen.

- determinați conținutul procentual al substanțelor din amestec ;
- care este valoarea maximă și minimă a lui  $q$  ?

R. P. Bulgaria 1973

R. a) 100 g amestec, format din  $x$  moli  $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$  și  $y$  moli  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$

$$170x + 109y = 100 \quad (1)$$

conține :

$$127x + 80y = q \text{ grame de halogen (I + Br)}. \quad (2)$$

Rezultă :

$$x = 0,448q - 32,92 ; y = 52,26 - 0,699q$$

$$\text{C}_3\text{H}_7\text{I}\% = \frac{170x}{100} \cdot 100 = 76,16q - 5\,596,4 ;$$

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}\% = 109y = 5\,596,4 - 76,16q ;$$

b) analog cu problema precedentă se obține :

$$\min q = \text{Br}\% (\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}) = \frac{80}{109} \cdot 100 = 73,93 \text{ („amestec“ cu } 100\% \text{ C}_2\text{H}_5\text{Br}) ;$$

$$\max q = \text{I}\% (\text{C}_3\text{H}_7\text{I}) = \frac{107}{170} \cdot 100 = 74,70 \text{ („amestec“ cu } 100\% \text{ C}_3\text{H}_7\text{I}).$$

4. Un amestec format din substanțele  $X\mathcal{R}_n$  și  $Y\mathcal{R}_m$  conține  $q\%$  element  $\mathcal{R}$ . Să se determine : a) compoziția procentuală masică a amestecului de substanțe ; b) limitele între care poate varia  $q$ .

Se cunosc masele moleculare  $M_1$  și  $M_2$  ale compuşilor  $X\mathcal{R}_n$ , respectiv  $Y\mathcal{R}_m$  și masa atomică  $A$  a elementului  $\mathcal{R}$ . (Generalizarea problemelor 3.1.3.-2 și 3.1.3.-3).

R. 100 g amestec este format din  $x$  moli  $X\mathcal{R}_n$  și  $y$  moli  $Y\mathcal{R}_m$  ( $X\mathcal{R}_n$  și  $Y\mathcal{R}_m$  nu sînt neapărat substanțe binare :  $X$  și  $Y$  pot fi atomi sau grupe de atomi oarecare) :

$$M_1x + M_2y = 100 \quad (1)$$

și conține :

$$A(nx + my) = q \text{ grame } \mathcal{R} \quad (2)$$

\* Acest amestec este lichid, dar a fost inclus în acest capitol pentru analogia de rezolvare cu problemele 3.1.3.-2 și 3.1.3.-4.

Ecuatiile (1) și (2) formează sistemul :

$$\begin{cases} M_1x + M_2y = 100 \\ A(nx + my) = q \end{cases} \quad \Delta_8 = \begin{vmatrix} M_1 & M_2 \\ nA & mA \end{vmatrix} = A(mM_1 - nM_2)$$

$$\Delta_x = \begin{vmatrix} 100 & M \\ q & mA \end{vmatrix} = 100 \cdot mA - qM; \quad \Delta_y = \begin{vmatrix} M & 100 \\ nA & q \end{vmatrix} = qM - 100 \cdot nA$$

$$x = \frac{\Delta_x}{\Delta_8} = \frac{100mA - qM}{A(mM_1 - nM_2)}; \quad y = \frac{\Delta_y}{\Delta_8} = \frac{qM - 100nA}{A(mM_1 - nM_2)}.$$

Amestecul conține :  $X\mathcal{R}_n\% = \frac{M_1x}{100} \cdot 100 = M_1x$  și  $Y\mathcal{R}_m\% = M_2y$ .

b)  $q\%$  variază evident după compoziția amestecului  $X\mathcal{R}_n + Y\mathcal{R}_m$ . Valoarea maximă a lui  $q\%$  se obține atunci cînd amestecul este format numai din componentul cu conținutul  $\mathcal{R}\%$  cel mai mare. Analog,  $q\%$  este minim cînd în amestec există numai componentul mai sărac în  $\mathcal{R}$ :

$$\min(q_1, q_2) \leq q \leq \max(q_1, q_2)$$

în care

$$q_1\% = \mathcal{R}\%(X\mathcal{R}_n) = \frac{An}{M_1} \cdot 100; \quad q_2\% = \mathcal{R}\%(Y\mathcal{R}_m) = \frac{Am}{M_2} \cdot 100.$$

### 3.2. Sisteme cu mai multe componente cu interacții chimice

La problemele de acest tip, se iau ca necunoscute numărul de moli de substanțe din amestec (și nu masele substanțelor!), deoarece se stabilește astfel mai ușor eventualele ecuații algebrice din stoichiometria reacțiilor ce au loc și pentru facilitarea rezolvării sistemelor de ecuații obținute.

La problemele cu transformări ale amestecurilor gazoase, se pot considera ca necunoscute volumele gazelor constituate, dacă toate volumele sînt, în diferite etape, măsurate în aceleași condiții de temperatură și presiune.

*De reținut :* compoziția % în volume a unui amestec gazos este egală cu compoziția % moli, deoarece toate gazele au, în aceleași condiții, același volum molar.

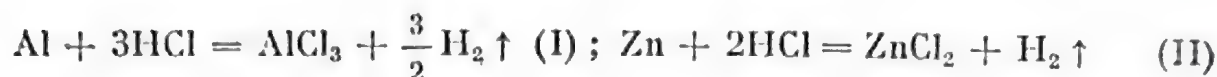
1. O cantitate de 5,46 g amestec de pilitură de aluminiu și zinc dezvoltă la tratare cu acid clorhidric în exces 2,97 l hidrogen măsurat la 20°C și 1 atm. Care este compoziția procentuală a amestecului?

R. P. Ungară 1970



R. Aliajul, care conține  $x$  at-g Al și  $y$  at-g Zn, are masa de :

$$27x + 65,5y = 5,46 \text{ grame} \quad (1)$$



$$x \qquad \qquad \frac{3}{2}x \qquad \qquad y \qquad \qquad y$$

Din reacția cu HCl se degajă  $\left(\frac{3}{2}x + y\right)$  moli de  $\text{H}_2$ , cu volumul la  $20^\circ\text{C}$  și 1 atm de :

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{\left(\frac{3}{2}x + y\right) \cdot 0,082 \cdot 293}{1} = 2,97 \text{ litri} \quad (2)$$

Din relațiile (1) și (2) se obține :  $x = 3,70 \cdot 10^{-2}$  ;  $y = 6,81 \cdot 10^{-2}$ .

$$\text{Al}\% = \frac{27x}{5,46} \cdot 100 = 18,29 ; \quad \text{Zn}\% = \frac{65,5y}{5,46} \cdot 100 = 81,69.$$

2. Să se determine compoziția unui amestec de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  și  $\text{CuO}$  dacă la reducerea completă cu hidrogen a 32 g din acest amestec se formează 9 g apă. Ce cantitate de fier rezultă la reducere ?

Olimpiadă 1976

R. Amestecul conține  $x$  moli  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  și  $y$  moli  $\text{CuO}$  :

$$160x + 80y = 32 \quad (1)$$



La reducerea pînă la metal se formează :

$$18(3x + y) = 9 \text{ g apă} \quad (2)$$

$$x = 0,1 ; \quad y = 0,2. \quad \text{Fe}_2\text{O}_3\% = \frac{160x}{32} \cdot 100 = 50 ; \quad \text{CuO}\% = 50.$$

Se obțin  $56 \cdot 2x = 11,2$  g fier.

3. Prin tratarea unui amestec de  $\text{FeS}$  și  $\text{Fe}$  cu exces de  $\text{HCl}$  rezultă un amestec gazos ce conține 90,9%  $\text{H}_2\text{S}$  în volume. Să se calculeze compoziția procentuală a amestecului inițial.

Probă de selecție pentru O.I.Ch. 1977

R. Amestecul de  $x$  moli  $\text{FeS}$  și  $y$  at-g  $\text{Fe}$  formează prin tratare cu  $\text{HCl}$  :



$(x + y)$  moli amestec gazos de  $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2$ , ce conține :

$$\text{H}_2\text{S}\% = \frac{x}{x + y} \cdot 100 = \frac{100}{1 + \frac{y}{x}} = 90,9 ; \text{ de unde } \frac{y}{x} = \frac{9,1}{90,9} \approx 0,1.$$

Compoziția amestecului inițial a fost deci :

$$\text{FeS}\% = \frac{88x}{88x + 56y} \cdot 100 = \frac{8\,800}{88 + 56 \frac{y}{x}} = 94,01 ;$$

$$\text{Fe}\% = \frac{56y}{88x + 56y} \cdot 100 = \frac{5\,600}{88 \frac{x}{y} + 56} = 5,98.$$

4. Două probe de aliaj Fe-Cu cu masele egale au fost introduse în două vase cu același volum, primul cu clor gazos, iar al doilea cu HCl gazos (presiunea în vase este aceeași). Vasele au fost ermetic închise, încălzite pînă la încetarea reacțiilor și răcite apoi la temperatura inițială. În primul vas presiunea a scăzut cu 55%, iar în al doilea cu 30%. Calculați compoziția aliajului.

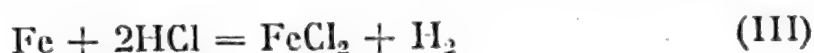
U.R.S.S. 1979

R. Fiecare probă de aliaj conține  $x$  at-g Fe și  $y$  at-g Cu ; volumul vaselor este  $V$ . Reacții :

În vasul cu  $\text{Cl}_2$  :



În vasul cu HCl :



Inițial în fiecare vas sînt

$$n = \frac{pV}{RT} \text{ moli gaz} \quad (1)$$

Pentru dizolvarea aliajului se consumă în primul vas  $\left(\frac{3}{2}x + y\right)$  moli de  $\text{Cl}_2$ . Mai rămîn deci :

$$n_1 = n - \left(\frac{3}{2}x + y\right) = \frac{p_1V}{RT} \text{ moli } \text{Cl}_2 \quad (2)$$

Din vasul al doilea se consumă  $2x$  moli HCl și se degajă  $x$  moli  $\text{H}_2$ . În vas mai rămîn :

$$n_2 = n - 2x + x = \frac{p_2V}{RT} \text{ moli amestec HCl} + \text{H}_2 \quad (3)$$

Scăderile de presiune în vase sînt :

$$p - p_1 = \frac{55}{100} p \quad (4)$$

și respectiv :

$$p - p_2 = \frac{30}{100} p \quad (5)$$

Sistemul de 5 ecuații (1), ..., (5) cu 6 necunoscute —  $n, p, p_1, p_2, x, y$  — este compatibil nedeterminat. Se elimină parametrii  $n, p, p_1, p_2$  și rezultă relația :

$$x = 3y \quad \left( \frac{x}{y} = 3 \right) \quad (6)$$

Masa probei de aliaj a fost de  $(56x + 64y)$  grame, iar compoziția ei :

$$\text{Fe}\% = \frac{56x}{56x + 64y} \cdot 100 = \frac{56 \cdot \frac{x}{y}}{56 \cdot \frac{x}{y} + 64} \cdot 100 = \frac{56 \cdot 3}{56 \cdot 3 + 64} \cdot 100 = 72,41$$

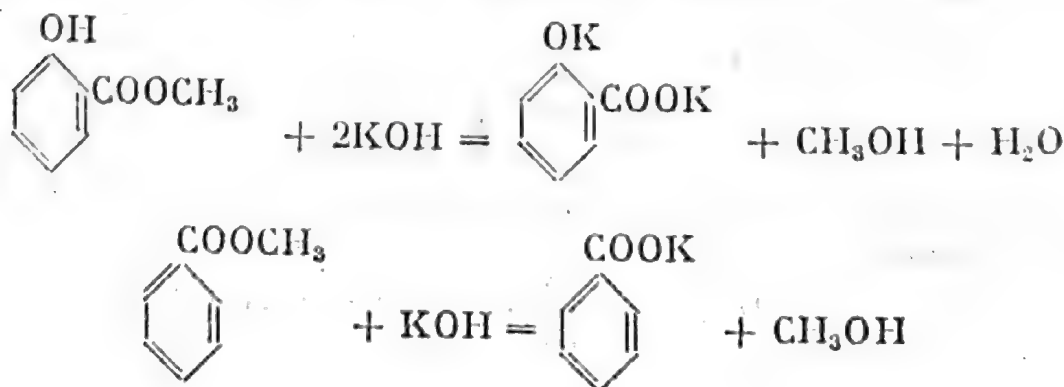
$$\text{Cu}\% = \frac{64y}{56x + 64y} \cdot 100 = \frac{64}{56 \frac{x}{y} + 64} \cdot 100 = 27,58$$

5. Amestecul format din 10 g salicilat de metil și benzoat de metil este hidrolizat complet cu 600 cm<sup>3</sup> soluție 0,2N de KOH, iar excesul de hidroxid este neutralizat cu 200 cm<sup>3</sup> soluție 0,1N de HCl. Să se determine compoziția amestecului de esteri.

R. P. Bulgară 1973

R. Amestecul format din  $x$  moli salicilat de metil și  $y$  moli benzoat de metil are masa :

$$152x + 136y = 10 \text{ grame} \quad (1)$$





În reacția cu amestecul de esteri se consumă  $0,2 \cdot 0,6 - 0,2 \cdot 0,1 = 0,1$  moli de KOH:

$$2x + y = 0,1 \quad (2)$$

Din relațiile (1) și (2) se obține  $x = 0,03$  și  $y = 0,04$ .

$$\text{Salicilat \%} = \frac{152 \cdot 0,03}{10} \cdot 100 = 45,6; \quad \text{Benzoat \%} = \frac{136 \cdot 0,04}{10} \cdot 100 = 54,4.$$

Dacă se luau ca necunoscute masele componentelor, se obținea sistemul:

$$\begin{cases} m_s + m_b = 10 \\ \frac{2m_s}{152} + \frac{m_b}{136} = 0,1 \end{cases}$$

În general, este mult mai dificil să se lucreze cu fracții.

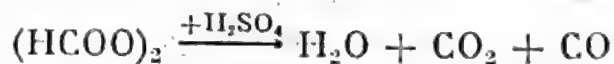
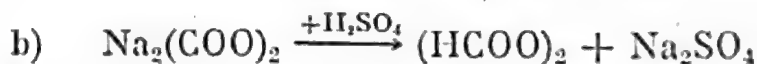
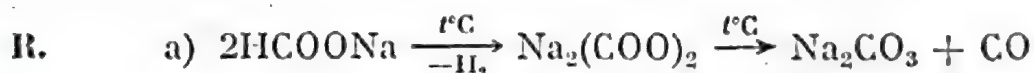
6. Oxalatul de sodiu obținut prin încălzirea formiatului de sodiu tehnic este impurificat cu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Pentru a determina conținutul în oxalat și în  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , se supune o probă de 1 g oxalat de sodiu tehnic acțiunii  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrat, la cald și în exces. Din această reacție se degajă  $322 \text{ cm}^3$  gaz (c.n.).

a) să se explice proveniența  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  în oxalatul tehnic (să se scrie ecuația reacției);

b) să se scrie ecuațiile reacțiilor menționate în problemă;

c) să se calculeze procentele de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  și de  $\text{Na}_2(\text{COO})_2$  din oxalatul de sodiu tehnic.

R. P. Polonă 1978



c) Într-un gram de oxalat tehnic sînt  $x$  moli  $\text{Na}_2(\text{COO})_2$  și  $y$  moli  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :

$$134x + 106y = 1 \quad (1)$$

Din reacția oxalatului tehnic ( $\text{Na}_2(\text{COO})_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ) cu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se degajă:

$$22,4(2x + y) = 0,322 \text{ litri gaze} \quad (2)$$

Din relațiile (1) și (2) rezultă :  $x = 6,715 \cdot 10^{-3}$  ;  $y = 0,945 \cdot 10^{-3}$

$$\text{Na}_2(\text{COO})_2 \% = \frac{134x}{1} \cdot 100 = 89,98$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \% = \frac{106y}{1} \cdot 100 = 10,01$$

7. Un amestec de NaCl și KCl cântărește  $m$  grame. Se dizolvă amestecul în apă distilată și se precipită ionul  $\text{Cl}^-$  cu soluție de  $\text{AgNO}_3$  în exces. După spălare, uscare și calcinare, precipitatul cântărește  $p$  grame. Să se determine compoziția procentuală a amestecului de cloruri. Ce relație trebuie să verifice  $m$  și  $p$  pentru ca problema să fie reală ?

R. Amestecul conține  $x$  moli NaCl și  $y$  moli KCl :

$$58,5x + 74,5y = m \quad (1)$$

$\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ = \text{AgCl}$ . Precipitatul este format din  $(x + y)$  moli de AgCl :

$$143,5(x + y) = p \quad (2)$$

Din relațiile (1) și (2) rezultă :

$$x = 0,0324p - 0,0625m ; y \cong 0,0625m - 0,0254p$$

$$\text{NaCl} \% = \frac{58,5x}{m} \cdot 100 = 189,54 \frac{p}{m} - 365,625$$

$$\text{KCl} \% = \frac{74,5y}{m} \cdot 100 = 465,625 - 189,54 \frac{p}{m}$$

Este evident că  $\text{NaCl} \% > 0$ , deci  $189,54 \frac{p}{m} - 365,625 > 0$ ,  
de unde  $\frac{p}{m} > \frac{365,625}{189,54} = 1,92$ .

8. O cantitate de 25 g amestec de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  și  $\text{HNO}_3$  se dizolvă în apă, astfel încât volumul soluției să devină  $300 \text{ cm}^3$ . Pentru neutralizarea a  $50 \text{ cm}^3$  soluții sînt necesari  $31,2 \text{ cm}^3$  soluție  $1\text{M}$  de NaOH. Prin tratarea a  $20 \text{ cm}^3$  soluție inițială cu soluție în exces de  $\text{BaCl}_2$  se formează  $0,530 \text{ g}$  de precipitat. Să se calculeze procente de azot din amestecul de acizi.

R. P. Bulgaria 1973

R.  $\text{N} \% = 11,21$ .

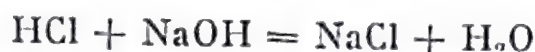
9. Din greșeală, într-o soluție de HCl s-a introdus puțin NaOH solid, pur. Pentru a stabili compoziția soluției impurificate s-a procedat în felul următor : o probă de soluție cu masa  $m = 1,825 \text{ g}$  a fost neu-

tralizată cu 30 cm<sup>3</sup> soluție 0,1N de NaOH, după care s-a precipitat ionul Cl<sup>-</sup> cu 18 cm<sup>3</sup> soluție 0,2N de AgNO<sub>3</sub>. Să se calculeze :

- compoziția în procente de masă a soluției impurificate de HCl;
- compoziția în procente de masă a soluției inițiale de HCl.

Probă de selecție pentru O.I.Ch. 1978

R. La introducerea NaOH în HCl, o parte din acid se consumă în reacția :



În  $m = 1,825$  g din soluția impură astfel obținută sint  $x$  moli HCl și  $y$  moli NaCl. La titrare se consumă :

$$x = 30 \cdot \frac{0,1}{1000} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ moli NaOH} \quad (1)$$

și respectiv :

$$x + y = 1,8 \cdot \frac{0,2}{1000} = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ moli AgNO}_3 \quad (2)$$

$$x = 3 \cdot 10^{-3}; \quad y = 0,6 \cdot 10^{-3}.$$

Soluția impură conține :  $\text{HCl} \% = \frac{36,5x}{m} \cdot 100 = 6,0$ ;  $\text{NaCl} \% = \frac{58,5y}{m} \cdot 100 = 1,92$ .

$m$  grame soluție impură a rezultat prin adăugarea a  $y$  moli NaOH ( $40y$  grame) la soluția inițială, a cărei masă a fost deci de :  $(m - 40y)$  grame. Soluția inițială conținea  $(x + y)$  moli HCl ; procentual :

$$\text{HCl} \% = \frac{36,5(x + y)}{m - 40y} \cdot 100 = 7,29.$$

10. O cantitate de 1,355 g dintr-un amestec de doi oxizi de metale divalente este încălzit într-o atmosferă de hidrogen. Unul din oxizi nu se reduce în condițiile date. În această reducere se formează 0,18 g apă. Amestecul rezultat din reducere are masa de 1,195 g, din care 0,56 g se dizolvă într-o soluție 2N de HCl ; rămâne un reziduu format doar dintr-un metal. În amestecul inițial oxizii se găseau într-un raport molar 1 : 1. Să se indice masa celor doi oxizi în amestec și formulele oxizilor.

R. D. Germană 1976

R. Amestecul inițial conține  $x$  moli MeO și  $x$  moli Me'O ; masa lui va fi

$$x(A + 16 + A' + 16) = 1,355 \text{ grame} \quad (1)$$

( $A$  și  $A'$  sint masele atomice ale metalului Me, respectiv Me').



Se presupune că se reduce numai oxidul  $\text{MeO}$  :



În urma reducerii se obțin :

$$18x = 0,18 \text{ g apă } (x = 0,01) \quad (2)$$

și un reziduu  $\text{Me} + \text{Me}'\text{O}$  :

$$x(A + A' + 16) = 1,195 \text{ g} \quad (3)$$

În  $\text{HCl}$  se dizolvă doar  $\text{Me}'\text{O}$  :

$$x(A' + 16) = 0,56 \text{ g} \quad (4)$$

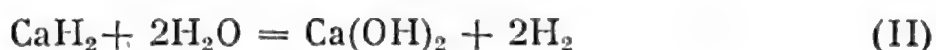
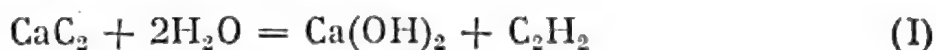
Din ecuațiile de mai sus rezultă :  $A = 63,5$  ( $\text{Me} = \text{Cu}$ ) și  $A' = 40$  ( $\text{Me}' = \text{Ca}$ ). Amestecul inițial conține  $(A + 16)x = 0,795 \text{ g CuO}$  și  $(A' + 16)x = 0,56 \text{ g CaO}$ .

11. La tratarea cu apă a  $m = 2,34 \text{ g}$  amestec solid de carbură și hidrură de calciu se degajă  $V = 0,672 \text{ l}$  gaze (c.n.). Să se calculeze compoziția procentuală a amestecului solid.

R. Fie  $x, y$  numărul de moli de  $\text{CaC}_2$ , respectiv  $\text{CaH}_2$  din amestecul inițial :

$$64x + 42y = m \quad (1)$$

La tratarea cu apă au loc reacțiile :



Volumul gazelor ce se degajă este (c.n.) :

$$22,4(x + 2y) = V \quad (2)$$

Din relațiile (1) și (2) rezultă  $x = 0,0997$  și  $y = -0,488$ , evident imposibil. O explicație a acestui rezultat ar putea fi existența unei alte reacții chimice, pe lângă (I) și (II). Cunoscând reactivitatea acetilenei față de hidrogen, se poate presupune că are loc și reacția :



Pentru diferite valori ale raportului  $x : y$ , amestecul gazos poate să conțină :

- a)  $\text{C}_2\text{H}_4$  — când  $\text{C}_2\text{H}_2$  și  $\text{H}_2$  sînt în raport echivalent,  $x = 2y$  ;
- b)  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_2$  — când  $\text{C}_2\text{H}_2$  este în exces față de  $\text{H}_2$ ,  $x > 2y$  ;
- c)  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$  — când  $\text{H}_2$  este în exces față de  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $x < 2y$ .

Reacția :	$C_2H_2$	+	$H_2$	=	$C_2H_4$
Inițial (moli) :	$x$		$2y$		0
Final (moli) :	a) 0		0		$x$
	b) $x - 2y$		0		$2y$
	c) 0		$2y - x$		$x$
Total amestec gazos (moli) :	a) $x$				
	b) $x$				
	c) $2y$				

a) Se obține sistemul : 
$$\begin{cases} 64x + 42x = 2,34 \\ 22,4x = 0,672 \\ x = 2y \end{cases}$$

care este incompatibil.

b)  $x > 2y$  
$$\begin{cases} 64x + 42y = 2,34 ; x = 0,03 \\ 22,4x = 0,672 ; y = 0,01 \end{cases}$$

$$CaC_2 \% = \frac{64x}{2,34} \cdot 100 = 82,05 ; CaH_2 \% = \frac{42y}{2,34} \cdot 100 = 17,94$$

c)  $x < 2y$  
$$\begin{cases} 64x + 42y = 2,34 ; x = 0,026 \\ 22,4y = 0,672 ; y = 0,015 \end{cases}$$

$$CaC_2 \% = \frac{64x}{2,34} \cdot 100 = 71,11 ; CaH_2 \% = \frac{42y}{2,34} \cdot 100 = 26,92.$$

*Observație.* În cazul c) se poate prevedea și o reacție de hidrogenare (incompletă) la etan.

12. Un volum de  $100 \text{ cm}^3$  dintr-un amestec format din  $CH_4$ ,  $H_2$  și  $CO$  este introdus într-un eudiometru împreună cu  $140 \text{ cm}^3$  de oxigen în exces. Se aprinde amestecul cu o scînteie electrică, iar după răcire și condensarea apei mai rămîne un volum gazos de  $90 \text{ cm}^3$  din care  $75 \text{ cm}^3$  sînt absorbite într-o soluție de  $KOH$ . Să se determine compoziția volumetrică a amestecului. Toate volumele sînt măsurate în condiții normale.

Olimpiadă 1975

R. Amestecul este format din  $V_1 \text{ cm}^3 CH_4$ ,  $V_2 \text{ cm}^3 H_2$  și  $V_3 \text{ cm}^3 CO$  :

$$V_1 + V_2 + V_3 = 100 \quad (1)$$

Reacțiile de ardere sînt :



În soluția de KOH se absoarbe  $\text{CO}_2$  format în urma arderii, adică :

$$V_1 + V_3 = 75 \text{ cm}^3 \quad (2)$$

După absorbție mai rămân  $90 - 75 = 15 \text{ cm}^3$  de gaz, care reprezintă excesul de oxigen. Deci în procesul de ardere s-au consumat :

$$2V_1 + \frac{V_2}{2} + \frac{V_3}{2} = 140 - 15 = 125 \text{ cm}^3 \text{ de oxigen} \quad (3)$$

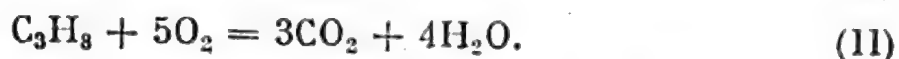
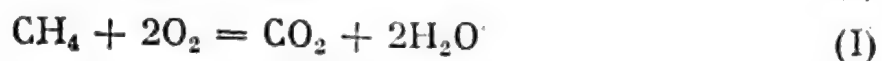
Din ecuațiile de mai sus rezultă :  $V_1 = 50 \text{ cm}^3$ ,  $V_2 = V_3 = 25 \text{ cm}^3$ .  
Amestecul conține 50%  $\text{CH}_4$ , 25%  $\text{H}_2$  și 25%  $\text{CO}$ .

13. Într-un eudiometru se introduce  $120 \text{ cm}^3 \text{ O}_2$  și  $50 \text{ cm}^3$  dintr-un gaz natural format din  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  și  $\text{N}_2$ . După producerea scintei și răcire, volumul se reduce la  $69 \text{ cm}^3$ . Se introduce apoi o soluție de KOH care după agitare reduce volumul la  $14 \text{ cm}^3$ . Apoi o soluție alcalină de pirogalol absoarbe  $14 \text{ cm}^3$  din gazul rămas. Se cere : a) compoziția procentuală în volume și masă a gazului natural ; b) volumul de aer necesar pentru a arde complet  $1 \text{ m}^3$  de gaz natural. (Volumele sînt măsurate în condiții normale, aerul conține 21%  $\text{O}_2$  în volume).

R. S. România 1974

R. Fie  $V_1$  volumul  $\text{CH}_4$ ,  $V_2$  volumul  $\text{C}_3\text{H}_8$  și  $V_3$  volumul  $\text{N}_2$  din gazul natural :

$$V_1 + V_2 + V_3 = 50 \quad (1)$$



La răcirea gazelor de ardere, apa se condensează și mai rămîne un amestec format din  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  și excesul de  $\text{O}_2$  :

$$V_1 + 3V_2 + (120 - 2V_1 - 5V_2) + V_3 = 69 \quad (2)$$

Soluția alcalină de pirogalol (pirogalatul de potasiu) absoarbe excesul de oxigen. Rezultă :

$$120 - 2V_1 - 5V_2 = 13 \quad (3)$$

Din relațiile (1), (2) și (3) rezultă :  $V_1 = 46$  ;  $V_2 = 3$  ;  $V_3 = 1$ . În volume :  $\text{CH}_4\% = \frac{46}{50} \cdot 100 = 92$  ;  $\text{C}_3\text{H}_8\% = 6$  ;  $\text{N}_2\% = 2$ .

Masa a  $50 \text{ cm}^3$  gaz natural este :

$$\begin{aligned} m_T &= V_1 \cdot \rho_1^\circ + V_2 \cdot \rho_2^\circ + V_3 \cdot \rho_3^\circ = V_1 \cdot \frac{M_1}{22,4} + V_2 \cdot \frac{M_2}{22,4} + V_3 \cdot \frac{M_3}{22,4} = \\ &= \frac{1}{22,4} (V_1 M_1 + V_2 M_2 + V_3 M_3) = \frac{\Sigma V_i M_i}{22,4} = \frac{896}{22,4} \text{ grame.} \end{aligned}$$



$$\text{Concentrația masică : } \text{CH}_4 \% = \frac{V_1 \cdot \frac{M_1}{22,4}}{\frac{\sum V_i M_i}{22,4}} \cdot 100 = \frac{V_1 M_1}{\sum V_i M_i} \cdot 100 =$$

$$= 82,14; \text{C}_3\text{H}_8 \% = \frac{V_2 M_2}{\sum V_i M_i} \cdot 100 = 14,73; \text{N}_2 \% = \frac{V_3 M_3}{\sum V_i M_i} \cdot 100 = 3,12;$$

b) 10,57 m<sup>3</sup> aer.

14. Se aprind 48 l amestec de propan și butan (măsurați la 20°C și 760 mm Hg) în 1 000 l de „aer” măsurat în aceleași condiții, îmbogățit în oxigen la 50 % în volume. După condensarea vaporilor de apă, rămân 1 792 l de gaz, măsurați la 20°C și 380 mm Hg. Să se determine compoziția % volumetrică a amestecului de propan-butan și a gazelor de ardere uscate (fără apă).

R. P. Ungară 1975

R. Amestecul de hidrocarburi conține  $V_1$  l propan și  $V_2$  l butan :

$$V_1 + V_2 = 48 \quad (1)$$

În aerul introdus pentru combustie sînt 500 l O<sub>2</sub> și 500 l N<sub>2</sub>. Volumul gazelor uscate, la 20°C și 760 mm Hg este :  $V = \frac{p_0 V_0}{p} = \frac{1\,792 \cdot 380}{760} = 896$  l, și ele sînt formate din

CO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> + excesul de O<sub>2</sub> :

$$3V_1 + 4V_2 + 500 + 500 - (5V_1 + 6,5V_2) = 896,$$

$$\text{adică } 2V_1 + 2,5V_2 = 104 \quad (2)$$

Rezultă  $V_1 = 32$  l ;  $V_2 = 12$  l

$$\text{C}_3\text{H}_8 \% = \frac{32}{48} \cdot 100 = 66,66; \text{C}_4\text{H}_{10} \% = 33,33.$$

Compoziția gazelor uscate este :

$$\text{N}_2 \% = \frac{500}{896} \cdot 100 = 55,80; \text{CO}_2 \% = \frac{3V_1 + 4V_2}{896} \cdot 100 = \frac{160}{896} \cdot 100 = 17,85$$

și restul oxigen (26,35 %).

15. Se aprind 3 l amestec format din CO, CO<sub>2</sub> și O<sub>2</sub> într-un volum stoichiometric de aer. După ardere și apoi răcire volumul total devine 3,3 l, iar după absorbția CO<sub>2</sub> volumul gazelor se reduce la 1,2 l. Care este compoziția volumetrică a amestecului inițial? (Volumele sînt măsurate în aceleași condiții).

R. P. Ungară 1970

R. Amestecul conține  $V_1$  l CO,  $V_2$  l CO<sub>2</sub> și  $V_3$  l O<sub>2</sub> :

$$V_1 + V_2 + V_3 = 3 \text{ l} \quad (1)$$

Pentru ardere se introduce  $V$  l aer, deci pentru arderea  $\text{CO}$  ( $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO}_2$ ) se consumă oxigenul din amestecul inițial ( $V_3$ ) și din aerul introdus ( $\frac{20}{100} \cdot V$ ).

$$V_3 + \frac{20}{100} \cdot V = \frac{1}{2} V_1 \quad (2)$$

Volumul total al gazelor de ardere ( $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ ) este :

$$V_1 + V_2 + \frac{80}{100} \cdot V = 3,3 \text{ l} \quad (3)$$

După absorbția  $\text{CO}_2$  mai rămâne doar  $\text{N}_2$  :

$$\frac{80}{100} V = 1,2 \text{ l} \quad (4)$$

Din ecuațiile (1), ..., (4) se obține :  $V_1 = 1,2$  ;  $V_2 = 0,9$  ;  $V_3 = 0,9$  ;  $V = 1,5$ .

Compoziția volumetrică a amestecului inițial este :

$$\text{CO} \% = \frac{V_1}{3} \cdot 100 = 40 ; \text{CO}_2 \% = \frac{V_3}{3} \cdot 100 = 30 ; \text{O}_2 \% = \frac{V_2}{3} \cdot 100 = 30.$$

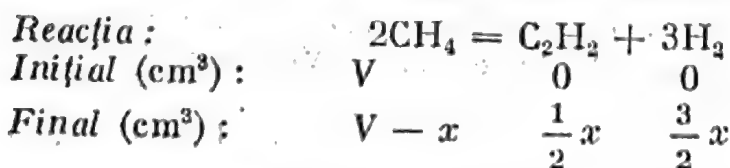
16. Într-o instalație de fabricare a acetilenei din metan prin procedeul cu arc electric, 20% din  $\text{C}_2\text{H}_2$  rezultată se descompune în elemente. Pentru a stabili proporția în care  $\text{CH}_4$  se transformă în  $\text{C}_2\text{H}_2$ , gazele formate se supun analizei. În acest scop  $10 \text{ cm}^3$  din aceste gaze se amestecă cu  $90 \text{ cm}^3$  de aer în exces și se supun combustiei. După condensarea apei rezultă  $84,3 \text{ cm}^3$  de gaze. Știind că toate volumele au fost măsurate în condiții de temperatură și presiune identice, să se calculeze :

a) compoziția procentuală în volume a amestecului de gaze rezultate din descompunerea metanului ;

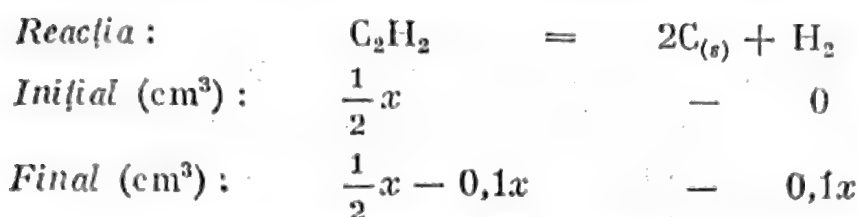
b) procente de metan transformate în acetilenă.

Olimpiadă 1975

R. Din  $V \text{ cm}^3$  metan se transformă în acetilenă numai  $x \text{ cm}^3$ , rezultând  $10 \text{ cm}^3$  amestec gazos.



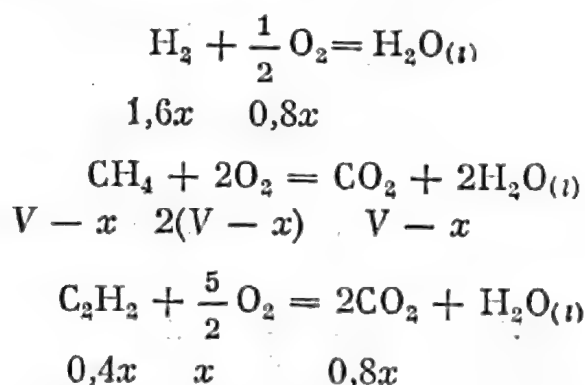
Din acetilena obținută se descompune 20%, adică  $\frac{20}{100} \cdot \frac{1}{2} x = 0,1 \cdot x \text{ cm}^3$ .



Amestecul final este format din  $CH_4$  netransformat,  $C_2H_2$  și  $H_2$ , ocupând 10 cm<sup>3</sup>:

$$V - x + 0,4x + \frac{3}{2}x + 0,1x = V + x = 10 \quad (1)$$

La combustie au loc reacțiile :



Se obțin :

$$V_{CO_2} = V - x + 0,8x = (V - 0,2x) \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$$

și se consumă :

$$V_{O_2} = 2(V - x) + x + 0,8x = (2V - 0,2x) \text{ cm}^3 \text{ O}_2,$$

adică :

$$V_{aer} = \frac{100}{20} (2V - 0,2x) = (20V - 2x) \text{ cm}^3.$$

Volumul amestecului gazos rezultat în urma combustiei ( $CO_2$  + + excesul de aer + azotul din aerul consumat) este :

$$\begin{aligned} & V_{CO_2} + 90 - V_{O_2 \text{ consumat}} = \\ & = V - 0,2x + 90 - (2V - 0,2x) = 84,3 \text{ cm}^3 \end{aligned} \quad (2)$$

Rezultă  $V = 5,7$  ;  $x = 4,3$ .

$$CH_4 \% = \frac{V - x}{10} \cdot 100 = 14,00 ; C_2H_2 \% = \frac{0,4x}{10} \cdot 100 = 17,20 ;$$

$$H_2 \% = \frac{1,6x}{10} \cdot 100 = 68,80.$$

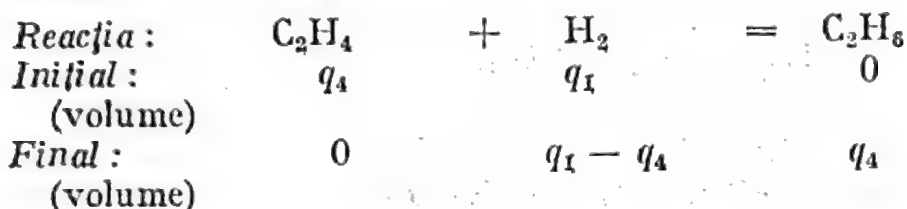


b) gradul de transformare al metanului este :  $\frac{x}{V} \cdot 100 = 75,43\%$ .

17. La obținerea amoniacului prin sinteză se folosește un gaz cu următoarea compoziție volumetrică :  $q_1 = 72,5\%$   $H_2$ ,  $q_2 = 22\%$   $N_2$ ,  $q_3 = 4\%$   $NH_3$  și  $q_4 = 1,5\%$   $C_2H_4$ .

După reacția catalitică se obține un amestec ce conține  $q = 30\%$   $NH_3$ . Aflați randamentul reacției de formare a  $NH_3$  și compoziția volumetrică a amestecului final.

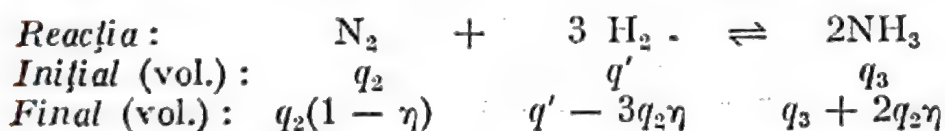
R. Se pornește de la 100 volume amestec inițial. Concomitent cu reacția principală de formare a  $NH_3$  are loc și hidrogenarea etenei la etan, reacție care se consideră că decurge total :



Amestecul mai conține deci  $q' = q_1 - q_4$  volume de hidrogen. Deoarece raportul

$$\frac{\text{vol. } H_2}{\text{vol. } N_2} = \frac{q'}{q_2} = \frac{71}{22} \approx 3,22$$

este mai mare decât raportul stoichiometric  $H_2 : N_2 = 3 : 1$ , rezultă că hidrogenul este în exces. Calculele se fac în funcție de volumul de azot  $q_2$ .



Volumul amestecului final format din  $CH_4$ ,  $H_2$ ,  $N_2$  și  $NH_3$  este :

$$V_T = q_4 + q_1 - q_4 - 3q_2\eta + q_2(1 - \eta) + q_3 + 2q_2\eta = 100 - q_4 - 2q_2\eta$$

$$(q_1 + q_2 + q_3 + q_4 = 100)$$

$$NH_3 \% = \frac{(q_3 + 2q_2\eta)}{V_T} \cdot 100 = q,$$

de unde :

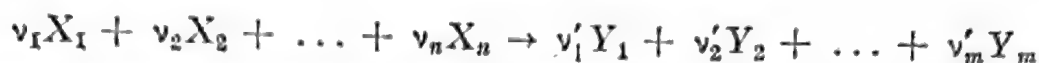
$$\eta = \frac{100(q - q_3) - qq_4}{2q_2(100 + q)} = 0,4466 \text{ (44,66\%)}$$

Compoziția volumetrică a amestecului final va fi deci :

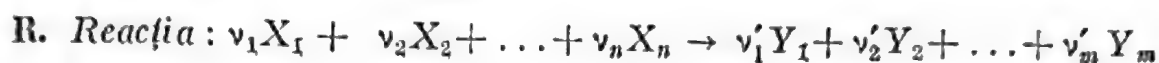
$$C_2H_6 \% = \frac{q_4}{V_T} \cdot 100 = 1,9 ; N_2 \% = \frac{q_2(1 - \eta)}{V_T} \cdot 100 = 15,44 ;$$

$$H_2 \% = \frac{(q_1 - q_4 - 3q_2\eta)}{V_T} \cdot 100 = 52,66 ; NH_3 \% = 30.$$

18. Se consideră ecuația generală următoare :



în care intră și se obțin numai substanțe gazoase. Se pornește de la un amestec inițial stoichiometric. Să se determine compoziția volumetrică și gravimetrică (de masă) a amestecului gazos format, cunoscând gradul de transformare  $\lambda$ .



*Inițial (moli)* :  $\nu_1 \quad \nu_2 \quad \dots \quad \nu_n \quad \nu'_1 \quad \nu'_2 \quad \dots \quad \nu'_m$

*Final (moli)* :  $\nu_1(1-\lambda) \quad \nu_2(1-\lambda) \quad \dots \quad \nu_n(1-\lambda) \quad \nu'_1\lambda \quad \nu'_2\lambda \quad \dots \quad \nu'_m\lambda$

*Total amestec de reacție (moli)* :

$$(1-\lambda) \sum_{i=1}^n \nu_i + \lambda \sum_{j=1}^m \nu'_j = \sum_{i=1}^n \nu_i + \lambda \left( \sum_{j=1}^m \nu'_j - \sum_{i=1}^n \nu_i \right) =$$

$$= \sum_{i=1}^n \nu_i + \lambda \cdot \Delta \nu = N_T$$

(în care  $\Delta \nu = \sum_{j=1}^m \nu'_j - \sum_{i=1}^n \nu_i$ , este variația stoichiometrică a numărului de moli).

Concentrația volumetrică a unei substanțe oarecare  $X_k$  intrată în reacție este :

$$X_k \% = \frac{\nu_k(1-\lambda)}{N_T} \cdot 100 = \frac{\nu_k(1-\lambda)}{\sum_{i=1}^n \nu_i + \lambda \Delta \nu} \cdot 100 \quad (1)$$

iar a unui compus  $Y_k$  ce rezultă din reacție este :

$$Y_k \% = \frac{\nu'_k \cdot \lambda}{N_T} \cdot 100 = \frac{\nu'_k \cdot \lambda}{\sum_{i=1}^n \nu_i + \lambda \Delta \nu} \cdot 100 \quad (2)$$

Conform legii conservării masei, masa amestecului final este egală cu masa amestecului inițial :

$$m_T = \sum_{i=1}^n m_i = \sum_{i=1}^n \nu_i M_i$$

(masa = nr. moli  $\times$  masa moleculară)

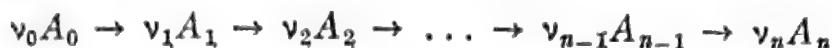
Compoziția de masă a amestecului de reacție este deci :

$$X_k \% = \frac{(1-\lambda) \nu_k M_k}{\sum_{i=1}^n \nu_i M_i} \cdot 100 \quad (3)$$

și respectiv :

$$Y_k \% = \frac{\lambda v'_k M'_k}{\sum_{i=1}^n v_i M_i} \cdot 100 \quad (4)$$

19. Se dau reacțiile consecutive următoare :



a) cunoscînd că reacțiile decurg respectiv cu randamentele  $\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_n$ , să se determine randamentul global al transformării  $v_0 A_0 \rightarrow v_n A_n$ ;

b) considerînd că toate transformările decurg în fază gazoasă în aceeași incintă, să se determine concentrația volumetrică cu care se obține în final substanța  $A_n$ .

R. a) din  $v_0$  moli substanță  $A_0$  se obțin, cu randamentul  $\eta_1$ ,  $v_1 \eta_1$  moli substanță  $A_1$ . Această cantitate se transformă, cu randamentul  $\eta_2$ , în  $v_2 \eta_1 \eta_2$  moli  $A_2$  etc. În ultima transformare, din  $v_{n-1} \eta_1 \eta_2 \dots \eta_{n-1}$  moli  $A_{n-1}$  rezultă  $v_n \eta_1 \eta_2 \dots \eta_n$  moli substanță  $A_n$ . Dacă  $\eta_T$  este randamentul global, al reacției  $v_0 A_0 \rightarrow v_n A_n$ , din  $v_0$  moli  $A_0$  se vor obține  $v_n \eta_T$  moli  $A_n$ . Există deci egalitatea :

$$v_n \eta_T = v_n \eta_1 \eta_2 \dots \eta_n,$$

de unde :

$$\eta_T = \eta_1 \eta_2 \dots \eta_n = \prod_{i=1}^n \eta_i$$

b) conform raționamentului de mai sus, rămîn netransformați  $v_0 - v_0 \eta_1 = v_0(1 - \eta_1)$  moli  $A_0$ ,  $v_1 \eta_1 - v_1 \eta_1 \eta_2 = v_1 \eta_1(1 - \eta_2)$  moli  $A_1$ ; din substanța  $A_i$  nu se transformă deci  $v_i \eta_1 \eta_2 \dots \eta_i(1 - \eta_{i+1})$  moli. Se obțin final  $v_n \eta_1 \eta_2 \dots \eta_n$  moli substanță  $A_n$ . Amestecul va conține deci :

$$\begin{aligned} A_n \% &= \frac{v_n \eta_1 \eta_2 \dots \eta_n}{v_0(1 - \eta_1) + v_1 \eta_1(1 - \eta_2) + \dots + v_{n-1} \eta_1 \eta_2 \dots \eta_{n-1}(1 - \eta_n) + v_n \eta_1 \eta_2 \dots \eta_n} \cdot 100 = \\ &= \frac{\prod_{i=1}^n \eta_i}{\sum_{i=0}^{n-1} [v_i(1 - \eta_{i+1}) \prod_{l=1}^{i-1} \eta_l] + v_n \prod_{l=1}^n \eta_l} \cdot 100 \end{aligned}$$



## 4. Echilibrul chimic

### 4.1. Echilibrul chimic în sisteme omogene

*Moduri de exprimare a constantelor de echilibru*

Valoarea constantei de echilibru depinde de unitățile în care se exprimă concentrațiile:

$K_c$  — concentrațiile se exprimă în moli/l;

$K_x$  — se folosesc fracțiile molare ale compuşilor respectivi  
 $\left( \text{fracția molară} = \frac{\text{nr. moli de substanță}}{\text{nr. total de moli amestec}} \right);$

$K_p$  — se folosesc presiunile parțiale de echilibru ale gazelor.

**Exercițiul 1.** Să se stabilească relațiile care există între  $K_c$ ,  $K_x$  și  $K_p$ .

**R.** Ecuația reacției, ce decurge în stare gazoasă, este:



La echilibru, există  $n_A$  moli substanță A,  $n_B$  moli B,  $n_C$  moli C și  $n_D$  moli D, volumul amestecului fiind V. Pentru fiecare component  $i$  al amestecului se poate scrie ecuația de stare:

$$p_i V = n_i RT, \quad p_i = \frac{n_i}{V} RT = c_i RT$$

$$K_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} = \frac{(c_C RT)^c (c_D RT)^d}{(c_A RT)^a (c_B RT)^b} = \frac{c_C^c \cdot c_D^d}{c_A^a \cdot c_B^b} (RT)^{(c+d)-(a+b)} = K_c (RT)^{\Delta \nu} \quad (1)$$

unde  $\Delta \nu = (c + d) - (a + b)$  este variația stoichiometrică a numărului de moli.

Conform legii amestecurilor de gaze există relația  $p_i = x_i P$ :

$$K_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} = \frac{(x_C P)^c (x_D P)^d}{(x_A P)^a (x_B P)^b} = K_x P^{\Delta \nu} \quad (2)$$

Din (1) și (2) se obține:

$$K_c = K_x \left( \frac{P}{RT} \right)^{\Delta \nu} = K_p \left( \frac{1}{RT} \right)^{\Delta \nu}$$

(pentru  $\Delta \nu = 0$  rezultă  $K_c = K_x = K_p$ ).

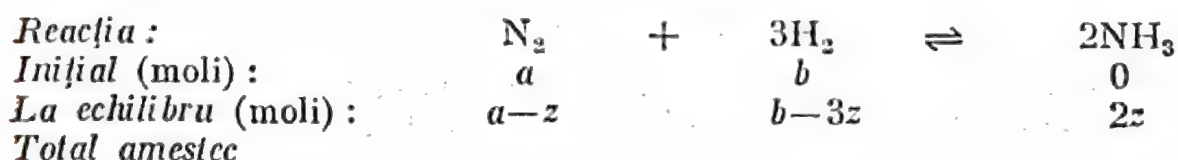
**Exercițiul 2.** La sinteza amoniacului :  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$  se folosește un amestec compus din  $a$  moli  $H_2$  și  $b$  moli  $N_2$ . După trecerea peste catalizator, se obține un amestec de reacție ce conține  $c$  moli  $NH_3$ . Să se determine constanta de echilibru  $K_x$  a reacției.

**R.** Reacțiile de echilibru sînt reacții care nu decurg complet. Prin urmare, se consideră că în cursul procesului se transformă numai  $z$  moli  $N_2$ . Conform stoichiometriei reacției, se deduce imediat că se transformă concomitent  $3z$  moli  $H_2$ , cu formarea a  $2z$  moli  $NH_3$ . Amestecul de echilibru va fi format din  $2z$  moli  $NH_3$  și din azotul și hidrogenul neconsumat :  $(a-z)$  moli  $N_2$  și  $(b-3z)$  moli  $H_2$ . Amestecul este format deci în total din :  $2z + a - z + b - 3z = a + b - 2z$  moli. Necunoscuta  $z$  se determină din egalitatea  $2z = c$ ;  $z = \frac{c}{2}$ . Frațiile molare la echilibru sînt :

$$x_{N_2} = \frac{a-z}{a+b-2z} = \frac{2a-c}{2(a+b-c)}; \quad x_{H_2} = \frac{b-3z}{a+b-2z}; \quad x_{NH_3} = \frac{c}{a+b-c}$$

$$K_x = \frac{x_{NH_3}}{x_{N_2} \cdot x_{H_2}^3} = \frac{16c^2(a+b-c)^2}{(2a-c)(2b-c)^3}$$

Pe viitor, la tratarea problemelor privind echilibrul chimic (sau, în general, pentru reacții incomplete) se va folosi schema de mai jos, exemplificată pentru problema precedentă :



*Total amestec*

*în echilibru (moli) :*  $a-z+b-3z+2z = a+b-2z$

*Fracțiile molare*

*sau, după caz, concentrațiile la echilibru :*  $x_{N_2} = \frac{a-z}{a+b-2z}$      $x_{H_2} = \frac{b-3z}{a+b-2z}$      $x_{NH_3} = \frac{2z}{a+b-2z}$

$$K_x = \frac{x_{NH_3}^2}{x_{N_2} \cdot x_{H_2}^3} = \frac{\left(\frac{a-z}{a+b-2z}\right)}{\left(\frac{a-z}{a+b-2z}\right)\left(\frac{b-3z}{a+b-2z}\right)^3} = \frac{16c^2(a+b-c)^2}{(2a-c)(2b-c)^3}$$

(după înlocuirea  $z = \frac{c}{2}$ ).

1. Cu ce randament are loc sinteza amoniacului într-un reactor catalitic, dacă dintr-un amestec corect de azot și hidrogen cu volumul de 400 l, se obține un amestec de gaze cu volumul de 300 l ?

Probă de selecție pentru O.I.Ch. 1972

R. Amestecul inițial fiind stoichiometric, rezultă că este format din 1 parte  $N_2$  (100 l) și 3 părți  $H_2$  (300 l)

Reacția :	$N_2$	+	$3H_2$	$\rightleftharpoons$	$2NH_3$
Inițial (l) :	100		300		0
La echilibru (l) :	$100 - V$		$300 - 3V$		$2V$
Total amestec în echilibru (l) :	$100 - V + 300 - 3V + 2V = 400 - 2V = 300$				
Rezultă $V = 50$ ; $\eta = \frac{V}{100} \cdot 100 = 50\%$ .					

2. La sinteza amoniacului se folosește un amestec ce conține în volume 40%  $N_2$  și 60%  $H_2$ . Gradul de transformare al azotului fiind 10%, se cere compoziția amestecului gazos după terminarea reacției.

R. P. Ungară 1970

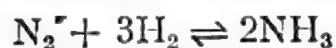
R. Reacția :	$N_2$	+	$3H_2$	$\rightleftharpoons$	$2NH_3$
Inițial (l) :	40		60		0
La echilibru (l) :	$40 - V$		$60 - 3V$		$2V$
Total amestec în echilibru (l) :	$100 - 2V$				

$$\eta = \frac{V}{40} \cdot 100 = 10 ; \quad V = 4.$$

$$NH_3 \% = \frac{2V}{100 - 2V} \cdot 100 = \frac{8}{92} \cdot 100 = 8,69 ;$$

$$N_2 \% = \frac{40 - V}{100 - 2V} \cdot 100 = 39,13 ; \quad H_2 \% = \frac{60 - 3V}{100 - 2V} \cdot 100 = 52,17$$

3. Stabiliți compoziția în volume a amestecului în echilibru obținut la sinteza amoniacului, dacă  $N_2$  și  $H_2$  au fost amestecați inițial în raportul volumic 1 : 3. Constanta de echilibru a reacției



este  $K_c = 5,51 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$ . La  $500^\circ\text{C}$  presiunea în vasul de reacție este  $p = 30 \text{ atm}$ . Constanta universală a gazelor este  $R = 0,0824 \text{ l} \cdot \text{atm} / \text{mol} \cdot \text{K}$ .

R. D. Germană 1976

R. Reacția :	$N_2$	+	$3H_2$	$\rightleftharpoons$	$2NH_3$
Inițial (moli) :	1		3		0
La echilibru (moli) :	$1 - \lambda$		$3 - 3\lambda$		$2\lambda$
Total amestec în echilibru (moli) :	$4 - 2\lambda$				
Fracții molare la echilibru :	$\frac{1 - \lambda}{4 - 2\lambda}$		$\frac{3 - 3\lambda}{4 - 2\lambda}$		$\frac{2\lambda}{4 - 2\lambda}$



$$K_x = \frac{x_{\text{NH}_3}^2}{x_{\text{N}_2} \cdot x_{\text{H}_2}^3} = \frac{\left(\frac{2\lambda}{4-2\lambda}\right)^2}{\frac{1-\lambda}{4-2\lambda} \cdot \left(\frac{3-3\lambda}{4-2\lambda}\right)^3} = \frac{16\lambda^2(2-\lambda)^2}{27(1-\lambda)^4} = K_c \left(\frac{p}{RT}\right)^2$$

de unde :

$$\frac{\lambda(2-\lambda)}{(1-\lambda)^2} = \sqrt{\frac{27}{16} K_c} \cdot \left(\frac{p}{RT}\right)$$

Se obține ecuația :

$$0,2859\lambda^2 - 2,2872\lambda + 0,1436 = 0 ; \lambda = 0,0648.$$

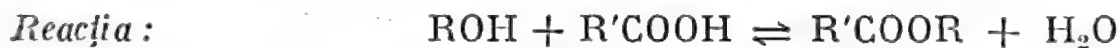
Amestecul de echilibru conține deci :

$$\text{NH}_3 \% = \frac{2\lambda}{4-2\lambda} \cdot 100 = 3,34 ; \quad \text{H}_2 \% = \frac{3-3\lambda}{4-2\lambda} \cdot 100 = 72,48 ;$$

$$\text{N}_2 \% = \frac{1-\lambda}{4-2\lambda} \cdot 100 = 24,16.$$

4. Într-o reacție de esterificare se folosesc  $a$  moli alcool,  $b$  moli acid carboxilic și  $n$  moli de apă. Să se determine expresia constantei de echilibru.

R. Fie  $V$  volumul amestecului în echilibru.



Inițial (moli/l) :  $\frac{a}{V} \quad \frac{b}{V} \quad 0 \quad n$

La echilibru (moli/l) :  $\frac{a-z}{V} \quad \frac{b-z}{V} \quad \frac{z}{V} \quad \frac{n+z}{V}$

$$\text{Cum } \Delta \nu = 0, \quad K_x = K_c = \frac{[\text{ester}] \cdot [\text{apă}]}{[\text{alcool}] \cdot [\text{acid}]} = \frac{z(n+z)}{(a-z)(b-z)}.$$

5. Pentru prepararea acetatului de etil se folosește un amestec care inițial conține la 1 mol de acid acetic, 0,5 moli alcool etilic. Să se calculeze procentul de alcool transformat în ester după stabilirea echilibrului, cunoscând constanta de echilibru  $K = 4$ .

Probă de selecție pentru O.I.Ch. 1976

R. Se folosește rezultatul problemei precedente, pentru  $a = 0,5$  ;  $b = 1$  ;  $n = 0$  ;  $K = 4$ .

Rezultă :

$$K = \frac{z^2}{(0,5-z)(1-z)}$$

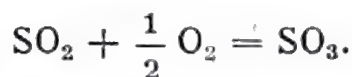
De unde :

$$3z^2 - 6z + 2 = 0.$$

Are sens numai valoarea  $z = 1 - \frac{\sqrt{3}}{3} = 0,4226$ . Gradul de transformare al alcoolului este :

$$\frac{z}{0,5} \cdot 100 = 84,52\%$$

6. Un amestec format din 20%  $\text{SO}_2$  și 80%  $\text{O}_2$  în volume, se încălzește în prezența unui catalizator, la temperatură ridicată. În sistem se stabilește un echilibru în care 80% din oxidul intrat în reacție se transformă în  $\text{SO}_3$ . Determinați valoarea constantei de echilibru  $K_x$  a reacției :



R. P. Bulgaria 1973

R. Oxigenul fiind evident în exces, calculele se fac funcție de volumul de  $\text{SO}_2$ .  $K_x = 4,52$ .

7. Se conduce un gaz ce conține, în volume, 18,2%  $\text{SO}_2$ , 21,5%  $\text{O}_2$  și 3%  $\text{N}_2$  într-un reactor catalitic (la 1,01 atm și 450°C). Să se calculeze câte procente de  $\text{SO}_2$  se transformă în  $\text{SO}_3$  dacă gazul care iese din reactor conține 15,8%  $\text{SO}_2$ , în volume.

R. P. Ungară 1975

R. Se pornește de la 100 l amestec inițial, iar calculele se fac funcție de volumul  $\text{SO}_2$ . Se obține :

$$\text{SO}_3 \% = \frac{18,2\eta}{100 - 9,1\eta} \cdot 100 = 15,8$$

de unde

$$\eta_r = 0,8045 \text{ (80,45\%)}. \quad \cdot$$

8. Monoxidul de carbon intră în reacție cu vapori de apă în raport de 1 volum CO la 1,5 volume  $\text{H}_2\text{O}$ . Care va fi compoziția procentuală volumetrică și masică a amestecului de gaze după ce se stabilește echilibrul, în cazul în care randamentul de transformare a CO în  $\text{CO}_2$  este 80% ?

Olimpiada Internațională de Chimie 1970

R. Raportul volumic CO :  $\text{H}_2\text{O}$  este egal cu raportul molar CO :  $\text{H}_2\text{O}$ .

Reacția :	CO	+	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\xrightleftharpoons{\eta = 0,8}$	$\text{CO}_2$	+	$\text{H}_2$
Inițial (moli) :	1		1,5		0		0
La echilibru (moli) :	$1 - \eta$		$1,5 - \eta$		$\eta$		$\eta$
Total amestec							
în echilibru (moli) :	2,5						

Compoziția volumetrică a amestecului este :

$$\text{CO}_2 \% = \text{H}_2 \% = \frac{\eta}{2,5} \cdot 100 = \frac{0,8}{2,5} \cdot 100 = 32$$

$$\text{CO \%} = \frac{1-\eta}{2,5} \cdot 100 = 8 ; \text{H}_2\text{O \%} = \frac{1,5-\eta}{2,5} \cdot 100 = 28$$

Masa totală a amestecului gazos, egală cu masa inițială a CO și H<sub>2</sub>O este :  $28 \cdot 1 + 18 \cdot 1,5 = 55$  g. Deci compoziția masică este :

$$\text{CO}_2 \% = \frac{44\eta}{55} \cdot 100 = 64,00 ; \text{H}_2 \% = \frac{2\eta}{55} \cdot 100 = 2,90 ;$$

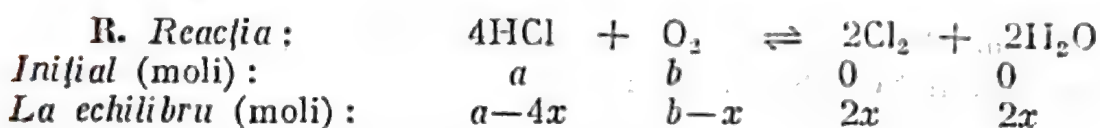
$$\text{CO \%} = \frac{28(1-\eta)}{55} \cdot 100 = 10,18 ; \text{H}_2\text{O \%} = \frac{18(1,5-\eta)}{55} \cdot 100 = 22,90.$$

9. La 1 000 K, valoarea constantei de echilibru a reacției :



este  $K_c = 5,74 \text{ (moli/l)}^{-1}$ . În ce raport molar trebuie amestecate HCl și O<sub>2</sub> pentru ca toate substanțele să aibă aceeași concentrație în starea de echilibru ? Care va fi presiunea totală la echilibru ?

R. P. Ungară 1975



Din egalitatea concentrațiilor :

$$[\text{HCl}] = [\text{O}_2] = [\text{Cl}_2] = [\text{H}_2\text{O}] \quad (1)$$

rezultă relațiile

$$\frac{a-4x}{V} = \frac{b-x}{V} = \frac{2x}{V}$$

(V fiind volumul total al amestecului gazos în echilibru).  
De unde :

$$a : b = 6x : 3x = 2 : 1.$$

Ținând seama de relația (1), constanta de echilibru a reacției se scrie :

$$K_c = \frac{[\text{Cl}_2]^2 \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{HCl}]^4 \cdot [\text{O}_2]}, \text{ de unde } [\text{O}_2] = \frac{1}{K_c} \text{ (moli/l)}$$



Din egalitatea concentrațiilor (1), rezultă egalitatea presiunilor parțiale ( $p_i = \frac{n_i}{V} RT = c_i RT$ , de exemplu  $p_{O_2} = [O_2]RT$ ):

$$p_{O_2} = p_{HCl} = p_{Cl_2} = p_{H_2O}$$

Presiunea totală are deci valoarea:

$$P = p_{O_2} + p_{HCl} + p_{Cl_2} + p_{H_2O} = 4p_{O_2} = 4[O_2]RT = \frac{4RT}{K_p} = 57,1 \text{ atm.}$$

10. Se dă reacția de echilibru în fază gazoasă



La  $800^\circ\text{C}$ , constanta de echilibru a procesului este  $K_c = 2,6$  moli/l. Prin încălzirea la  $800^\circ\text{C}$  a 1 mol  $H_2S$  cu 1 mol  $SO_2$ , într-o autoclavă închisă, se oxidează 90% din  $H_2S$ . Să se calculeze volumul autoclavei și compoziția volumetrică a amestecului în echilibru.

R. P. Ungară 1975



Inițial (moli)                      1              1              0              0

La echilibru (moli):               $1-\lambda$      $1-0,5\lambda$      $\frac{3}{4}\lambda$      $\lambda$

Total amestec în

echilibru (moli):               $2+0,25\lambda$

Concentrațiile la echilibru sînt (moli/l):

$$[S_2] = \frac{0,75\lambda}{V}; [H_2O] = \frac{\lambda}{V}; [H_2S] = \frac{1-\lambda}{V}; [SO_2] = \frac{1-0,5\lambda}{V}.$$

( $V$  este volumul în litri al autoclavei, iar  $\lambda$  este gradul de transformare)

$$K = \frac{[S_2]^3[H_2O]^4}{[H_2S]^4[SO_2]^2} = \frac{\left(\frac{0,75}{V}\right)^3 \left(\frac{\lambda}{V}\right)^4}{\left(\frac{1-\lambda}{V}\right)^4 \left(\frac{1-0,5\lambda}{V}\right)^2} = \frac{1}{V} \cdot \frac{0,75^3 \cdot \lambda^7}{(1-\lambda)^4(1-0,5\lambda)^2} = 2,6$$

Prin înlocuire numerică  $\lambda = 0,9$  se obține:  $V = 2\,565,5$  l.

Compoziția volumetrică a amestecului în echilibru, egală cu cea molară este:

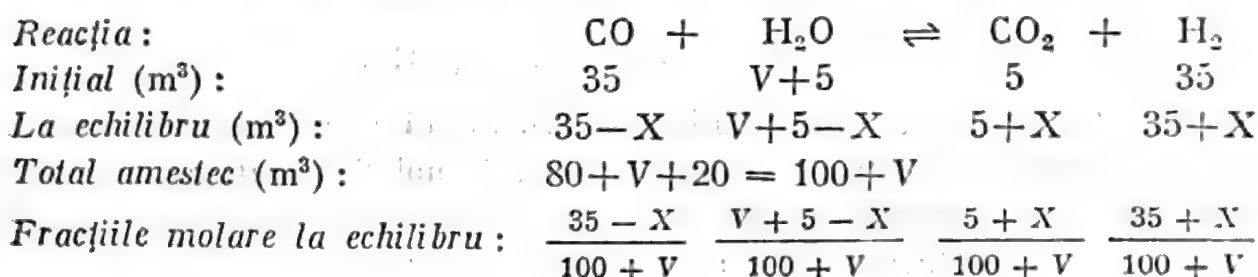
$$H_2S\% = \frac{1-\lambda}{2+0,25\lambda} \cdot 100 = 4,49; \quad SO_2\% = \frac{1-0,5\lambda}{2+0,25\lambda} \cdot 100 = 24,71$$

$$S_2\% = \frac{0,75\lambda}{2+0,25\lambda} \cdot 100 = 30,33; \quad H_2O\% = \frac{\lambda}{2+0,25\lambda} \cdot 100 = 40,45.$$

11. Conversia CO la  $\text{CO}_2$  se poate realiza în prezența vaporilor de apă la temperatura  $t = 550^\circ\text{C}$  și presiunea  $p = 10^5 \text{ N/m}^2$ . În aceste condiții constanta de echilibru a reacției este  $K = 5$ . Să se calculeze câți kmoli de apă sînt necesari la  $100 \text{ m}^3$  dintr-un amestec gazos care conține în volume 35% CO, 5%  $\text{CO}_2$ , 35%  $\text{H}_2$ , 20%  $\text{N}_2$  și 5%  $\text{H}_2\text{O}$  pentru ca după conversie gazul uscat să conțină 3% CO în volume.

Probă de selecție pentru O.I.Ch. 1978

R. La  $100 \text{ m}^3$  amestec trebuie să se adauge  $V \text{ m}^3$  apă.



$$K = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = \frac{(5+X)(35+X)}{(35-X)(V+5-X)} = 5 \quad (\Delta v = 0) \quad (1)$$

După condensarea vaporilor de apă, gazele uscate rămase ( $\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{N}_2$ ) au volumul (la  $550^\circ\text{C}$  și  $10^5 \text{ N/m}^2$ ) de :

$$35-X + 5 + X + 35 + X + 20 = (95 + X) \text{ m}^3$$

și conțin :

$$\text{CO} \% = \frac{35-X}{95+X} \cdot 100 = 3 \quad (2)$$

Din (1) și (2) se obține  $X = 31,21$  ;  $V = 152,72$ . Deci la  $100 \text{ m}^3$  amestec trebuie să se adauge :

$$n = \frac{pV}{RT} = 2,233 \text{ kmoli } \text{H}_2\text{O}.$$

**Echilibre de disociere.** Un caz particular de echilibru chimic este acela prin care o substanță se descompune reversibil în molecule mai simple, proces numit *disociere*. O măsură a disocierii este gradul de disociere, definit prin relația :

$$\alpha = \frac{\text{nr. moli substanță disociată}}{\text{nr. moli inițiali de substanță}}$$

Gradul de disociere variază deci de la zero (molecula nedisociată) a 1 (disociere completă). Uneori se exprimă în procente,  $100\alpha$ .

12. Încălzit la  $2\,500^{\circ}\text{C}$ , hidrogenul molecular se descompune în atomi în proporție de 3%. Prin ridicarea temperaturii la  $3\,500^{\circ}\text{C}$ , 28% din molecule trec în atomi liberi. Care este raportul dintre numărul de atomi-gram de hidrogen atomic la cele două temperaturi?

Olimpiadă 1973

R. Inițial sînt  $n$  moli de  $\text{H}_2$ , din care vor disocia numai  $x$ :

Reacția:	$\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}$
Inițial (moli):	$n \quad 0$
La echilibru (moli):	$n-x \quad 2x$

Gradul de disociere la o temperatură oarecare va fi dat de raportul:  $\alpha = \frac{x}{n}$ . Pentru temperatura  $t_1 = 2\,500^{\circ}\text{C}$  rezultă  $\alpha_1 = \frac{x_1}{n} = 0,03$ , iar pentru temperatura  $t_2 = 3\,500^{\circ}\text{C}$ ,  $\alpha_2 = \frac{x_2}{n} = 0,28$ . Raportul cerut este:

$$r = \frac{2x_2}{2x_1} = \frac{nx_2}{nx_1} = \frac{\alpha_2}{\alpha_1} = \frac{0,28}{0,03} = 9,33.$$

13. Dioxidul de carbon disociază la temperaturi ridicate după ecuația:



Gradul de disociere termică la  $1\,954^{\circ}\text{C}$  și 1 atm fiind  $\alpha = 13,2\%$ , să se calculeze compoziția amestecului în echilibru, în procente de volum și de masă.

R. P. Ungară 1970

R. Reacția:	$2\text{CO}_2 \xrightleftharpoons{\alpha} 2\text{CO} + \text{O}_2$
Inițial (moli):	$2 \quad 0 \quad 0$
La echilibru (moli):	$2(1-\alpha) \quad 2\alpha \quad \alpha$
Total amestec în echilibru (moli):	$2+\alpha = 2,132$
Compoziția în volume este:	

$$\text{CO}_2 \% = \frac{2(1-\alpha)}{2+\alpha} \cdot 100 = 81,42;$$

$$\text{CO} \% = \frac{2\alpha}{2+\alpha} \cdot 100 = 12,38; \quad \text{O}_2 \% = \frac{\alpha}{2+\alpha} \cdot 100 = 6,19.$$

Masa amestecului în echilibru este egală cu masa inițială de  $\text{CO}_2$ :  $2 \cdot 44 = 88$  g. Compoziția de masă este deci:

$$\text{CO}_2 \% = \frac{2(1-\alpha) \cdot 44}{88} \cdot 100 = 86,8; \quad \text{CO} \% = \frac{2\alpha \cdot 28}{88} = 8,4; \quad \text{O}_2 \% = \frac{\alpha \cdot 32}{88} = 4,8.$$



14. Să se calculeze gradul de disociație termică a iodului molecular :



la 1 300 K și presiune normală, dacă masa moleculară medie a gazului în aceste condiții este 212.

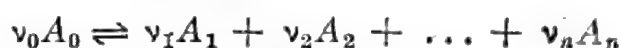
R. P. Bulgaria 1973

R. Reacția :	$\text{I}_2$	$\rightleftharpoons$	$2\text{I}$
Inițial (moli) :	1		0
La echilibru (moli) :	$1 - \alpha$		$2\alpha$
Total amestec în echilibru (moli) :	$1 + \alpha$		
Fracții molare la echilibru :	$x_{\text{I}_2} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}$		$x_{\text{I}} = \frac{2\alpha}{1 + \alpha}$

$$\bar{M}_e = x_{\text{I}_2} M_{\text{I}_2} + x_{\text{I}} M_{\text{I}} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \cdot 254 + \frac{2\alpha}{1 + \alpha} \cdot 127 = \frac{254}{1 + \alpha} = 212$$

$$\alpha = \frac{254 - \bar{M}_e}{\bar{M}_e} = 0,2075 \text{ (20,75\%)}$$

Observație. Pentru reacția generală de disociere



relația între masa moleculară medie  $\bar{M}_e$  a gazului de echilibru și gradul de disociere  $\alpha$  este :

$$\bar{M}_e = \frac{\nu_0 M_{A_0}}{\nu_0 + \alpha \Delta \nu},$$

de unde

$$\alpha = \frac{\nu_0 (M_{A_0} - \bar{M}_e)}{\Delta \nu \cdot \bar{M}_e}$$

(vezi problema 4.1—17).

15. O fiolă cu  $m = 5 \cdot 10^{-3}$  kg de substanță  $\text{A}_2\text{B}_2$ , avînd masa moleculară  $M = 100$  kg/kmol, se introduce într-un vas cu capacitatea de  $V = 4 \cdot 10^{-3}$  m<sup>3</sup>. Aerul din vas este evacuat și fiola spartă. La temperatura  $T = 310$  K,  $\text{A}_2\text{B}_2$  s-a evaporat complet și disociază astfel :  $\text{A}_2\text{B}_2 \rightleftharpoons 2\text{AB}$ , iar presiunea în vas devine  $p = 5 \cdot 10^4$  N/m<sup>2</sup>.

a) Să se calculeze gradul de disociație termică a substanței  $\text{A}_2\text{B}_2$  ;

b) Să se determine valoarea constantei de echilibru a reacției, exprimată în kmol/m<sup>3</sup> ( $R = 8\,314$  J·kmol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>).

R. P. Bulgaria 1973

R. Fiola conține  $n = \frac{m}{M} = 5 \cdot 10^{-5}$  kmoli de substanță  $A_2B_2$ .

a) Reacția :	$A_2B_2 \rightleftharpoons 2AB$
Inițial (kmoli) :	$n$
La echilibru (kmoli) :	$n(1-\alpha)$
Total amestec în echilibru (kmoli) :	$n(1+\alpha)$
Concentrații la echilibru (kmoli/m <sup>3</sup> ) :	$\frac{n(1-\alpha)}{V}$
	$\frac{2n\alpha}{V}$

Ecuația de stare pentru cei  $n(1+\alpha)$  kmoli de amestec gazos în echilibru este :  $pV = n(1+\alpha)RT$ , de unde :

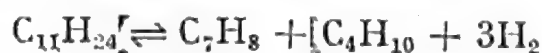
$$\alpha = \frac{pV}{nRT} - 1 = 0,5519 \text{ (55,19\%)}$$

$$b) K_c = \frac{[AB]^2}{[A_2B_2]} = \frac{4n\alpha^2}{V(1-\alpha)} = 3,398 \text{ kmoli/m}^3.$$

16. Într-un cilindru metalic prevăzut cu piston se găsește  $V_0 = 0,910$  l hidrogen molecular în condiții normale. Se încălzește cilindrul sub presiune constantă la temperatura  $t = 3\,000^\circ\text{C}$ , pînă la stabilirea echilibrului corespunzător acestei temperaturi. Volumul ocupat de gaz devine  $V = 12,516$  l. Să se determine gradul de disociere al hidrogenului molecular la temperatura de  $3\,000^\circ\text{C}$ . (Se neglijează dilatația vasului).

$$R. \alpha = \frac{pV}{nRT} - 1 = 0,1506 \text{ (15,06\%)}$$

17. Undecanul  $C_{11}H_{24}$  se descompune prin încălzire conform procesului de echilibru în fază gazoasă următor :



Care este gradul de descompunere al undecanului cînd fracția molară a hidrogenului este  $3/4$  din fracția molară a undecanului nedescompus ? Care este valoarea constantei de echilibru  $K_c$ , dacă concentrația totală a substanțelor la echilibru este  $2,81$  mol/l ?

R. P. Ungară 1975

R. Reacția :	$C_{11}H_{24} \rightleftharpoons C_7H_8 + C_4H_{10} + 3H_2$
Inițial (moli) :	$n$
La echilibru (moli) :	$n(1-\alpha)$
Total amestec în echilibru (moli) :	$n(1+4\alpha)$
Fracții molare la echilibru :	$\frac{1-\alpha}{1+4\alpha}$
	$\frac{\alpha}{1+4\alpha}$
	$\frac{\alpha}{1+4\alpha}$
	$\frac{3\alpha}{1+4\alpha}$

$$x_{H_2} = \frac{3}{4} x_{C_{11}H_{24}} \Rightarrow \frac{3x}{1+4x} = \frac{3}{4} \cdot \frac{1-\alpha}{1+4\alpha}; \alpha = 0,20 \text{ (20 \%)}$$

Dacă  $V$  este volumul total, concentrația totală a substanțelor la echilibru este (moli/l) :

$$\frac{n(1+4x)}{V} = 2,81$$

de unde

$$\frac{n}{V} = \frac{2,81}{1,8} = 1,56$$

$$K_c = \frac{[C_7H_8][C_4H_{10}][H_2]^3}{[C_{11}H_{24}]} = \frac{\frac{nx}{V} \cdot \frac{nx}{V} \cdot \left(\frac{3nx}{V}\right)^3}{\frac{n(1-\alpha)}{V}} = \frac{27x^3}{1-\alpha} \left(\frac{n}{V}\right)^4 =$$

$$= 6,39 \cdot 10^{-2} \text{ (moli/l)}^4$$

15.3.2014  
! R<sub>13</sub>. Să se stabilească o formulă generală pentru determinarea gradului de disociere termică  $\alpha$  a substanțelor gazoase pe baza densității gazului inițial  $\rho_i$  și a amestecului de echilibru  $\rho_e$ . Să se calculeze cu formula stabilită gradul de disociație termică a vaporilor de  $H_2SO_4$  în  $SO_3$  și  $H_2O$ , dacă densitatea amestecului format la echilibru este 35 în raport cu hidrogenul. Temperatura și presiunea se consideră constante.

Olimpiadă U.R.S.S.

R. Se descompun  $\nu_0$  moli substanță gazoasă inițială  $A_0$ . Ecuația de stare pentru gazul inițial este :

$$pV_0 = \nu_0 RT = \frac{m}{M_{A_0}} RT \quad (1)$$

de unde :

$$\rho_i = \frac{p \cdot M_{A_0}}{RT} \quad (1')$$

La presiune și temperatură constantă se va stabili echilibrul :

	$\nu_0 A_0$	$\rightleftharpoons$	$\nu_1 A_1$	$+$	$\nu_2 A_2$	$+$	$\dots$	$+$	$\nu_n A_n$
Inițial (moli) :	$\nu_0$		$0$		$0$		$\dots$		$0$
La echilibru (moli) :	$\nu_0(1-\alpha)$		$\nu_1\alpha_1$		$\nu_2\alpha_2$		$\dots$		$\nu_n\alpha_n$
Total amestec									
în echilibru (moli) :	$\nu_0 + \alpha\Delta\nu$								
Fracții molare la	$\frac{\nu_0(1-\alpha)}{\nu_0 + \alpha\Delta\nu}$		$\frac{\nu_1 \cdot \alpha_1}{\nu_0 + \alpha\Delta\nu}$		$\frac{\nu_2 \cdot \alpha_2}{\nu_0 + \alpha\Delta\nu}$		$\dots$		$\frac{\nu_n \cdot \alpha_n}{\nu_0 + \alpha\Delta\nu}$
echilibru ( $x_{A_i}$ ) :									



Ecuatia de stare a amestecului în echilibru este :

$$pV = (\nu_0 + \alpha\Delta\nu)RT \quad (2)$$

de unde :

$$\begin{aligned} \rho_e &= \frac{p}{RT} \overline{M}_e = \frac{p}{RT} (x_{A_0}M_{A_0} + x_{A_1}M_{A_1} + x_{A_2}M_{A_2} + \dots + x_{A_n}M_{A_n}) = \\ &= \frac{p}{RT} \left[ \frac{\nu_0(1-\alpha)}{\nu_0 + \alpha\Delta\nu} \cdot M_{A_0} + \frac{\nu_1\alpha}{\nu_0 + \alpha\Delta\nu} \cdot M_{A_1} + \frac{\nu_2\alpha}{\nu_0 + \alpha\Delta\nu} \cdot M_{A_2} + \dots \right. \\ &\quad \left. \dots + \frac{\nu_n\alpha}{\nu_0 + \alpha\Delta\nu} \cdot M_{A_n} \right] = \frac{p}{RT} \cdot \frac{1}{\nu_0 + \alpha\Delta\nu} \cdot [\nu_0 M_{A_0} + \\ &\quad + \alpha(\nu_1 M_{A_1} + \nu_2 M_{A_2} + \dots + \nu_n M_{A_n} - \nu_0 M_{A_0})] = \frac{p}{RT} \cdot \frac{\nu_0 \cdot M_{A_0}}{\nu_0 + \alpha\Delta\nu} \quad (2') \end{aligned}$$

(deoarece  $\nu_0 M_{A_0} = \nu_1 M_{A_1} + \nu_2 M_{A_2} + \dots + \nu_n M_{A_n} = m = \text{const.}$ , conform legii conservării masei).

Din (1') și (2') rezultă :

$$\alpha = \frac{\nu_0(\rho_i - \rho_e)}{\rho_e \cdot \Delta\nu} \quad (3)$$

Particularizînd relația (3) pentru procesul de disociere termică a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  :



se obține :

$$\alpha = \frac{1(49 - 35)}{35 \cdot 1} = 0,40 \quad (40\%)$$

$$\left( \rho_i = \frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{H}_2}} = \frac{98}{2} = 49 ; \rho_e = 35 ; \nu_0 = 1, \nu_1 = 1, \nu_2 = 1, \Delta\nu = 1 \right).$$

19. O substanță în stare gazoasă, prin încălzire într-un vas închis, se descompune ireversibil în produse gazoase. Să se calculeze ce parte din substanță se descompune pînă în momentul în care presiunea totală din sistem atinge valoarea de  $p = 15 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2$ , dacă :

- presiunea inițială a fost  $p_0 = 5 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2$ ;
- presiunea finală, la sfîrșitul disocierii totale, este  $p_f = 22,5 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2$  (toate procesele sînt măsurate la aceeași temperatură).

R. P. Bulgaria 1973

R. Considerăm că în vasul de volum  $V$  sînt inițial  $\nu_0$  moli de substanță. Ecuatia de stare este deci :

$$p_0 V = \nu_0 R T \quad (1)$$



La momentul intermediar, la care presiunea este  $p$ , se descompune numai fracțiunea  $\alpha$  din moleculele substanței  $A_0$ :

$$pV = (v_0 + \alpha\Delta v)RT \quad (2)$$

La sfârșitul procesului, disocierea este totală ( $\alpha = 1$ ) și amestecul este format din  $(v_0 + \Delta v)$  moli.

$$p_f V = (v_0 + \Delta v)RT \quad (3)$$

Din relațiile (1), (2) și (3) rezultă:

$$\alpha = \frac{p - p_0}{p_f - p_0} = 0,5714 \text{ (57,14\%).}$$

15.03.2012.

**20.** Să se stabilească o formulă generală pentru calculul constantei de echilibru  $K_x$  a disocierii termice în fază gazoasă, cunoscând gradul de disociere  $\alpha$ .

**R.** Se folosesc ecuația generală și expresiile fracțiilor molare din problema 4.1—17:

$$\begin{aligned} K_x &= \frac{x_{A_1}^{v_1} \cdot x_{A_2}^{v_2} \dots x_{A_n}^{v_n}}{x_{A_0}^{v_0}} = \frac{\left(\frac{v_1\alpha}{v_0 + \alpha\Delta v}\right)^{v_1} \cdot \left(\frac{v_2\alpha}{v_0 + \alpha\Delta v}\right)^{v_2} \dots \left(\frac{v_n\alpha}{v_0 + \alpha\Delta v}\right)^{v_n}}{\left[\frac{v_0(1-\alpha)}{v_0 + \alpha\Delta v}\right]^{v_0}} = \\ &= \frac{v_1^{v_1} \cdot v_2^{v_2} \dots v_n^{v_n}}{v_0^{v_0}} \cdot \frac{\alpha^{v_1+v_2+\dots+v_n}}{(1-\alpha)^{v_0}} \cdot \left(\frac{1}{v_0 + \alpha\Delta v}\right)^{v_1+v_2+\dots+v_n-v_0} = \\ &= \frac{v_1^{v_1} \cdot v_2^{v_2} \dots v_n^{v_n}}{v_0^{v_0}} \cdot \frac{\alpha^{v_1+v_2+\dots+v_n-v_0+v_0}}{(1-\alpha)^{v_0}} \cdot \left(\frac{1}{v_0 + \alpha\Delta v}\right)^{\Delta v} = \\ &= \frac{v_1^{v_1} \cdot v_2^{v_2} \dots v_n^{v_n}}{v_0^{v_0}} \cdot \frac{\alpha^{\Delta v+v_0}}{(1-\alpha)^{v_0}} \cdot \left(\frac{1}{v_0 + \alpha\Delta v}\right)^{\Delta v} = \\ &= \frac{v_1^{v_1} \cdot v_2^{v_2} \dots v_n^{v_n}}{v_0^{v_0}} \cdot \left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)^{v_0} \cdot \left(\frac{\alpha}{v_0 + \alpha\Delta v}\right)^{\Delta v}. \end{aligned}$$

**21.** Prin încălzirea benzenului la temperatură ridicată se obține acetilenă:



La  $1507^\circ\text{C}$  și presiunea de echilibru de 2 atm, fracția molară a acetilenei este egală cu cea a benzenului. Să se determine gradul de disociere termică și constanta de echilibru  $K_e$  în aceste condiții.

R. P. Ungară 1979

R. Conform problemei 4.1-17 fracțiile molare la echilibru sînt

$$x_{\text{C}_2\text{H}_6} = \frac{1-\alpha}{1+2\alpha} \quad \text{și} \quad x_{\text{H}_2} = \frac{3\alpha}{1+2\alpha}.$$

Din egalitatea

$$x_{\text{C}_2\text{H}_6} = x_{\text{C}_2\text{H}_2}, \quad \frac{1-\alpha}{1+2\alpha} = \frac{3\alpha}{1+2\alpha},$$

se obține  $\alpha = 0,25$  (25%).

Conform problemei precedente :

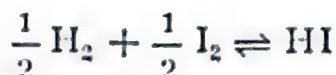
$$K_x = \frac{3^3}{1^1} \cdot \left( \frac{0,25}{1-0,25} \right)^1 \cdot \left( \frac{0,25}{1+2 \cdot 0,25} \right)^2 = 0,25$$

de unde :

$$K_c = K_x \left( \frac{p}{RT} \right)^{\Delta v} = 4,69 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}.$$

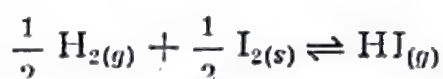
## 4.2. Echilibrul chimic în sisteme heterogene

1. În condiții standard (298 K, 1 atm) constanta de echilibru a reacției :



este  $K_x = 0,593$ . Să se determine compoziția volumetrică a amestecului gazos în echilibru.

R. La 25°C și 1 atm iodul este solid, deci formularea completă a reacției este :



Este vorba prin urmare de un echilibru heterogen gaz-solid, avînd constanta de echilibru :

$$K_x = \frac{x_{\text{HI}}}{x_{\text{H}_2}^{1/2}} = 0,593 \quad (1)$$

cu condiția :

$$x_{\text{HI}} + x_{\text{H}_2} = 1 \quad (2)$$

Rezultă :

$$\frac{x_{\text{HI}}^2}{K_x^2} + x_{\text{HI}} - 1 = 0$$

Soluțiile cu sens fizic sînt :

$$x_{\text{HI}} = 0,443 ; x_{\text{H}_2} = 0,557 \quad (\text{HI}\% = 44,3 ; \text{H}_2\% = 55,7).$$



## 2. Constanta de echilibru a reacției :

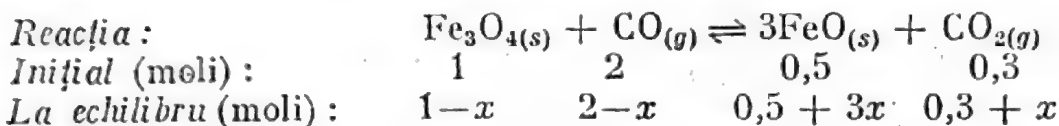


este  $K_p = 1,15$  la  $600^\circ\text{C}$ . Un amestec format din : 1 mol  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 2 moli CO, 0,5 moli FeO și 0,3 moli  $\text{CO}_2$  este încălzit la  $600^\circ\text{C}$  și 5 atm. Stabiliți cantitățile de substanțe (în moli) existente în sistemul în echilibru, în condițiile de mai sus.

R. D. Germană 1976

R. Constanta de echilibru a reacției gaz-solid este dată de raportul presiunilor parțiale ale componentelor gazoase :

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} = \frac{x_{\text{CO}_2} \cdot P}{x_{\text{CO}} \cdot P} = \frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}} = K_x$$



Amestecul gazos în echilibru ( $\text{CO} + \text{CO}_2$ ) este format din :  $2 - x + 0,3 + x = 2,3$  moli. Frațiile molare pentru starea de gaz sînt :

$$x_{\text{CO}_2} = \frac{0,3 + x}{2,3}; \quad x_{\text{CO}} = \frac{2 - x}{2,3}$$

La echilibru există deci :  $1 - x = 0,07$  moli  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ; 1,07 moli CO ; 3,29 moli FeO și 1,23 moli  $\text{CO}_2$ .

3. O fiolă de  $20 \text{ cm}^3$  plină cu dioxid de sulf gazos la presiunea de o atmosferă se introduce într-un amestec răcitor cu temperatura de  $-35^\circ\text{C}$ , unde gazul se condensează parțial. După sudarea fiolei, aceasta se cîntărește, găsindu-se astfel că masa  $\text{SO}_2$  este 5,94 g. Este posibil să se găsească  $\text{SO}_2$  lichid în fiola închisă, la temperatura de  $20^\circ\text{C}$  ? Dacă da, ce volum ocupă ?

Temperatura critică a  $\text{SO}_2$  este  $150^\circ\text{C}$ , presiunea vaporilor saturați de  $\text{SO}_2$  la  $20^\circ\text{C}$  este 3,3 atm, iar densitatea  $\text{SO}_2$  lichid la  $20^\circ\text{C}$  este  $1,38 \text{ g/cm}^3$ .

R. P. Ungară 1975

R. Da, este posibil : orice gaz, aflat la o temperatură mai mică decît temperatura sa critică se poate lichefia numai prin mărirea presiunii. Se consideră că la  $20^\circ\text{C}$  în tub sînt  $m_l$  grame fază lichidă și  $m_g$  grame gaz :

$$m_l + m_g = 5,94 \quad (1)$$

Volumele ocupate de fiecare component sînt ( $\text{cm}^3$ ) :

$$V_l = \frac{m_l}{\rho_l} \quad (2)$$

și respectiv

$$V_g = 20 - V_l \quad (3)$$

La 20°C în fiola închisă se va evapora din lichid pînă cînd se obțin vapori saturați, adică pînă la atingerea echilibrului:



În această situație, presiunea de echilibru din fiolă este 3,3 atm, fiind realizată de:

$$m_g = \frac{pMV_g}{RT} \text{ grame SO}_2 \text{ gazos.} \quad (4)$$

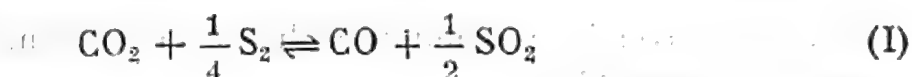
Din relațiile de mai sus rezultă:

$$V_l = \frac{5,94 - 0,020 \frac{pM}{RT}}{p_l - \frac{pM}{RT}} = 4,20 \cdot 10^{-3} \text{ l.}$$

### 4.3. Echilibre complexe

În anumite condiții, pot avea loc simultan două sau mai multe reacții. Deoarece concentrația unei componente oarecare este aceeași la echilibru în toate reacțiile la care aceasta poate participa, rezultă posibilitatea calculării constantei de echilibru a unui proces, cunoscînd constantele altor procese.

1. Calculați valoarea constantei de echilibru  $K_I$  a reacției:



dacă se cunosc, în aceleași condiții de presiune și temperatură, valorile constantelor de echilibru ale reacțiilor:



R. P. Bulgaria 1973

$$\text{R. } K_I = \frac{[\text{SO}]^{\frac{1}{2}} [\text{CO}]}{[\text{CO}_2] [\text{S}_2]^{\frac{1}{4}}}; K_{II} = \frac{[\text{S}_2]^{\frac{1}{2}} [\text{O}_2]}{[\text{SO}_2]}; K_{III} = \frac{[\text{CO}] [\text{O}_2]^{\frac{1}{2}}}{[\text{CO}_2]}$$

Pentru determinarea valorii  $K_I$  funcție de  $K_{II}$  și  $K_{III}$ , se egalează expresiile concentrației unui component care nu participă la reacția (I), de exemplu a oxigenului:

$$[\text{O}_2] = K_{II} \frac{[\text{SO}_2]}{[\text{S}_2]^{\frac{1}{2}}} = \frac{K_{III}^2 [\text{CO}_2]^2}{[\text{CO}]^2}$$

De unde :

$$\frac{K_{III}^2}{K_{II}} = \frac{[SO_2][CO_2]^2}{[CO_2]^2[S_2]^{\frac{1}{2}}} = K_I^2; \quad K_I = \frac{K_{III}}{K_{II}^{\frac{1}{2}}} = 2,07.$$

2. Să se calculeze constanta de echilibru ( $K_p$ ), la 1 000°C și 1 atm a reacției :



În aceleași condiții se cunosc constantele de echilibru ale reacțiilor :



Probă de selecție pentru O.I.Ch. 1974

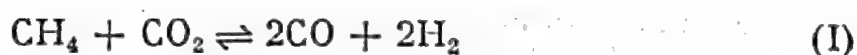
$$R. (K_p)_I = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}}; (K_p)_{II} = \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}^2}{p_{H_2O}^2}; (K_p)_{III} = \frac{p_{H_2O} \cdot p_{CO}}{p_{H_2} \cdot p_{CO_2}}$$

Se elimină  $p_{H_2}$  sau  $p_{H_2O}$ ,  $H_2$  și  $H_2O$  nu apar în reacția (I), între  $(K_p)_{II}$  și  $(K_p)_{III}$  :

$$p_{H_2}^2 = \frac{(K_p)_{II} \cdot p_{H_2O}}{p_{CO_2}} = \frac{p_{H_2O}^2 \cdot p_{CO}^2}{p_{CO_2}^2 \cdot (K_p)_{III}^2};$$

$$(K_p)_{II} \cdot (K_p)_{III}^2 = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}} = (K_p)_I = 2,04.$$

3. La conversia metanului cu dioxid de carbon, trebuie să se țină seama de reacțiile :



La temperatura de 700°C, dacă se pornește de la un amestec inițial echimolar,  $CH_4 : CO_2 = 1$ , amestecul de echilibru conține 6,80%  $CH_4$  și 4,18%  $CO_2$  (în volume). Presiunea totală la echilibru fiind  $P = 1$  atm, să se determine  $(K_p)_I$  și  $(K_p)_{II}$ .

R. Se consideră că  $y$  moli  $CO_2$  au reacționat după ecuația (I) și  $z$  moli după ecuația (II). Vor exista prin urmare final :

$$n_{CH_4} = 1 - y$$

$$n_{CO_2} = 1 - y - z$$

$$n_{CO} = 2y + z$$

$$n_{H_2} = 2y - z$$

$$n_{H_2O} = z$$

$$\Sigma n = 2 + 2y \quad (\text{total moli amestec în echilibru}).$$



$$\text{CH}_4\% = \frac{1-y}{2+2y} \cdot 100 = 6,80 \quad (1)$$

$$\text{CO}_2\% = \frac{1-y-z}{2+2y} \cdot 100 = 4,18 \quad (2)$$

Din relațiile (1) și (2) se obține  $y = 0,7176$  și  $z = 0,1388$ .

$$(K_p)_I = (K_x)_I \cdot P^{\Delta v} = (K_x)_I = \frac{x_{\text{CO}} \cdot x_{\text{H}_2}^2}{x_{\text{CH}_4} \cdot x_{\text{CO}_2}} = \frac{(4y^2 - z^2)^2}{(1-y)(1-y-z)(2+2y)^2} = 8,69$$

$$(K_p)_{II} = (K_x)_{II} = \frac{x_{\text{CO}} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{CO}_2} \cdot x_{\text{H}_2}} = \frac{(2y+z)z}{(1-y-z)(2y-z)} = 1,17.$$

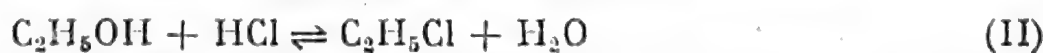
4. Pentru studierea echilibrului sistemului acetat de etil-apă, în prezența acidului clorhidric, s-au introdus într-o fiolă 10,1819 g acetat de etil și 6,4593 g soluție 7,268N de acid clorhidric ( $\rho = 1,119 \text{ g/cm}^3$ ). După atingerea echilibrului, fiola a fost spartă și conținutul ei dizolvat în apă obținându-se o soluție cu volumul de  $1000 \text{ cm}^3$ . 100  $\text{cm}^3$  din această soluție a fost titrată cu soluție standard de hidroxid de bariu, stabilindu-se în acest mod că soluția conține  $87,32 \text{ cm}^3$  soluție 1N de acid într-un litru. Descrieți cu ajutorul ecuațiilor procesele care au avut loc. Calculați constanta de echilibru a reacției de esterificare și stabiliți cantitatea de HCl care s-a consumat la obținerea clorurii de etil, dacă în amestecul de echilibru au fost 0,04076 moli HCl.

R. P. Bulgaria 1973

R. În amestecul inițial sînt:  $n_1 = \frac{10,1819}{88} = 0,11570$  moli

$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  și  $n_2 = \frac{6,4593}{1,119} \cdot \frac{1}{1000} = 0,04195$  moli HCl ( $35,6 \cdot n_2 = 1,531175$  grame HCl), respectiv  $n_3 = \frac{6,4593 - m_{\text{HCl}}}{18} = \frac{6,4593 - 1,551}{18} =$

$= 0,27378$  moli  $\text{H}_2\text{O}$  (din soluția de HCl). Au avut loc reacțiile:



Se consideră că în reacția (I) se transformă numai  $x$  moli de ester, reacția (II) consumă  $y$  moli HCl. La echilibru vor fi:

$$n'_{\text{ester}} = n - x$$

$$n_{\text{apă}} = n - x + y$$

$$n_{\text{ac. acetic}} = x$$

$$n_{\text{etanol}} = x - y$$

$$n_{\text{HCl}} = n - y = 0,04076$$

Total acid în amestecul de echilibru :

$$n_{\text{HCl}} + n_{\text{ac. acetic}} = x + n_2 - y = \frac{87,32}{1\,000} \text{ moli.}$$

Se obține  $x = 0,04656$  și  $y = 0,00199$ .

Deoarece  $\Delta_v = 0$ , constanta de echilibru a reacției (I) este :

$$K_I = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{x(x-y)}{(n_1-x)(n_2-x+y)} = 0,134.$$

5. O hidrocarbură A se poate izomeriza reversibil numai într-o hidrocarbură B. Cunoscînd că la echilibru amestecul conține 33% A și 67% B, se cere :

1) valoarea constantei de echilibru  $K_I$  a izomerizării lui A în B ;  
 2) hidrocarbura B se poate izomeriza reversibil și într-o hidrocarbură C, constanta de echilibru a acestui proces avînd valoarea  $K_{II} = 1,5$ . Care va fi compoziția în B și C a amestecului de echilibru al reacției  $B \rightleftharpoons C$  ?

3) notîndu-se cu  $K$  constanta de echilibru globală a izomerizării lui A în C (prin intermediul lui B) să se exprime constanta  $K$  în funcție de constantele de echilibru  $K_I$  și  $K_{II}$ . Să se calculeze valoarea acestei constante din datele anterioare.

4) se supun izomerizării  $a$  moli din hidrocarbura A. Ținînd seama de valorile  $K_I$ ,  $K_{II}$  și  $K$  calculate, care va fi compoziția în moli a amestecului de A, B și C ?

5) izomerizarea 2-metil pentanului corespunde datelor problemei. Știînd că în amestecul de 2-metil pentan, 3-metil pentan și 2,3-dimetil butan, 3-metil pentanul reprezintă 50%, de 3 ori mai mult decît 2,3-dimetil butanul, să se arate pe baza datelor stabilite mai sus ce structuri vor reveni hidrocarburilor A, B și C.

Admitere Institutul Politehnic București 1971

R. 1)  $A \rightleftharpoons B$ . 1 mol de amestec în echilibru va fi format din 0,33 moli A și 0,67 moli B :

$$K_I = \frac{[B]}{[A]} = \frac{0,67/1}{0,33/1} \cong 2$$

(Pentru această reacție  $\Delta_v = 0$ , deci  $(K_x)_I = (K_c)_I = K_I$ )

$$2) B \rightleftharpoons C; \quad K_{II} = \frac{[C]}{[B]} = 1,5.$$

Un mol amestec în echilibru conține  $x$  moli C și  $y$  moli B. Rezultă sistemul de ecuații :

$$x + y = 1 \text{ și } K_{II} = \frac{x/1}{y/1} = 1,5 ;$$

$$x = \frac{K_{II}}{K_{II} + 1} = 0,60 ; y = \frac{1}{K_{II} + 1} = 0,40 \text{ (60\% C și 40\% B).}$$

3) transformarea globală este :  $A \rightleftharpoons C$  ;  $K = \frac{[C]}{[A]}$ . Eliminând [B] din expresiile  $K_I$  și  $K_{II}$ , rezultă :

$$[B] = K_I \cdot [A] = \frac{[C]}{K_{II}}$$

de unde

$$K_I \cdot K_{II} = \frac{[C]}{[A]} = K = 3.$$

4) deoarece  $\Delta v = 0$ , rezultă că prin izomerizarea a  $a$  moli A se obțin  $a$  moli amestec de echilibru format din  $x$  moli A,  $y$  moli B și  $z$  moli C :

$$x + y + z = a$$

Fracțiile molare la echilibru sînt :

$$x_A = \frac{x}{a} ; x_B = \frac{y}{a} ; x_C = \frac{z}{a}$$

$$K_I = \frac{[B]}{[A]} = \frac{y/a}{x/a} = \frac{y}{x} ; y = K_I x$$

$$K = \frac{[C]}{[A]} = \frac{z/a}{x/a} = \frac{z}{x} ; z = Kx$$

Deci :

$$x + K_I x + Kx = a,$$

de unde :

$$x = \frac{a}{1 + K_I + K}$$

$$y = \frac{K_I \cdot a}{1 + K_I + K} ; z = \frac{K \cdot a}{1 + K_I + K}$$

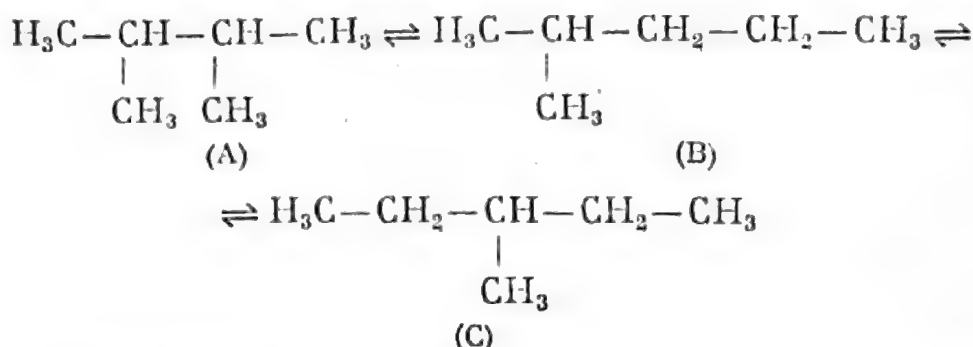
$$5) [A] : [B] : [C] = x : y : z = 1 : K_I : K = 1 : 2 : 3.$$

Amestecul va fi format din  $\frac{1}{6} \cdot 100 = 16,6\%$  A,  $\frac{2}{6} \cdot 100 = 33,3\%$  B și  $\frac{3}{6} \cdot 100 = 50\%$  C. Rezultă că C are structura  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ .





(3-metilpentanul) și cum  $x_C : x_A \cong 3 : 1$ , rezultă că A este 2,3-dimetilbutanul.



6. O hidrocarbură  $A_0$  se poate izomeriza reversibil conform următoarelor ecuații:  $A_0 \rightleftharpoons A_1$ ;  $A_0 \rightleftharpoons A_2$ , ...,  $A_0 \rightleftharpoons A_n$ .

Cunoscând constantele de echilibru ale proceselor respective  $K_1$ ,  $K_2$ , ...,  $K_n$  (în aceleași condiții de presiune și temperatură) să se determine compoziția amestecului de echilibru.

R. 1 mol amestec de echilibru este format din  $a_0$  moli  $A_0$ ,  $a_1$  moli  $A_1$ , ...,  $a_n$  moli  $A_n$ :  $a_0 + a_1 + \dots + a_n = 1$

$$K_1 = \frac{[A_1]}{[A_0]} = \frac{a_1}{a_0} = \frac{a_1}{1 - \sum_{i=1}^n a_i} \quad (1)$$

$$a_1(1 + K_1) + K_1 a_2 + \dots + K_1 a_n = K_1 \quad (1')$$

$$K_2 = \frac{[A_2]}{[A_0]} = \frac{a_2}{a_0} = \frac{a_2}{1 - \sum_{i=1}^n a_i} \quad (2)$$

$$a_1 K_2 + (K_2 + 1)a_2 + \dots + K_2 a_n = K_2 \quad (2')$$

.....

$$K_n = \frac{[A_n]}{[A_0]} = \frac{a_n}{a_0} = \frac{a_n}{1 - \sum_{i=1}^n a_i} \quad (n)$$

$$a_1 K_n + K_n a_2 + \dots + (1 + K_n)a_n = K_n \quad (n')$$

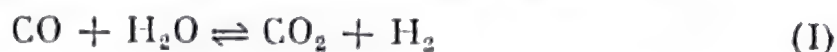
Sistemul de ecuații (1'), (2'), ..., (n') se scrie prescurtat astfel:

$$a_j(1 + K_j) + K_j \sum_{i \neq j}^n a_i - K_j = 0, \quad (i, j = 1, 2, \dots, n)$$

De unde:

$$a_j = \frac{K_j(1 - \sum_{i \neq j}^n a_i)}{1 + K_j} \quad (i, j = 1, 2, \dots, n)$$

7. Să se determine constanta de echilibru  $K$  a reacției :



la  $1500^\circ\text{C}$ . La această temperatură, gradul de disociere a vaporilor de apă după ecuația :



este  $\alpha_2 = 2,2 \cdot 10^{-4}$ , iar al dioxidului de carbon după ecuația :



este  $\alpha_3 = 4,8 \cdot 10^{-4}$ .

$$R. \quad K_I = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]} \quad (1)$$

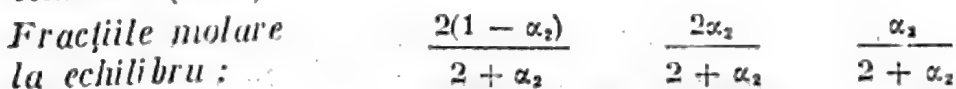
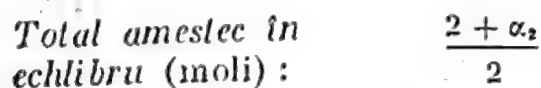
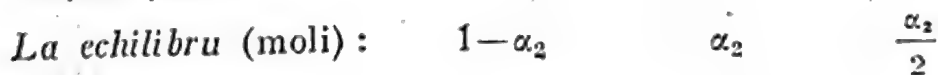
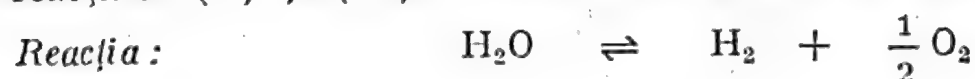
$$K_{II} = \frac{[\text{H}_2][\text{O}_2]^{1/2}}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad (2)$$

$$K_{III} = \frac{[\text{CO}][\text{O}_2]^{1/2}}{[\text{CO}_2]} \quad (3)$$

Eliminând concentrația oxigenului între relațiile (2) și (3) se obține

$$\frac{K_{II}}{K_{III}} = \frac{[\text{H}_2][\text{CO}_2]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{CO}]} = K_I \quad (4)$$

Problema revine deci la determinarea constantelor de echilibru ale reacțiilor (II) și (III), cunoscându-se gradul de disociere.



$$K_{II} = \frac{\left(\frac{2\alpha_2}{2 + \alpha_2}\right)\left(\frac{\alpha_2}{2 + \alpha_2}\right)^{\frac{1}{2}}}{\frac{2(1 - \alpha_2)}{2 + \alpha_2}} = \frac{\alpha_2^{3/2}}{(1 - \alpha_2)^{1/2} + \alpha_2} \quad (5)$$

Expresia  $K_{III}$  se scrie direct, observind analogia dintre echilibrele (II) și (III):

$$K_{III} = \frac{\alpha_3^{3/2}}{(1 - \alpha_3)^{1/2} + \alpha_3} \quad (6)$$

$$K_I = \frac{K_{II}}{K_{III}} = \left(\frac{\alpha_2}{\alpha_3}\right)^{3/2} \cdot \frac{(1 - \alpha_3)}{(1 - \alpha_2)} \cdot \left(\frac{2 + \alpha_3}{2 + \alpha_2}\right)^{1/2} = 0,31.$$

#### 4.4. Deplasarea echilibrului chimic

1. Se consideră reacția  $H_2 \rightleftharpoons 2H$ . În ce sens se deplasează echilibrul reacției, atunci când fiecare din factorii de care depinde se modifică?

Olimpiadă 1973

R. Reacția este puternic endotermă și are loc cu mărirea volumului. Echilibrul se va deplasa spre dreapta la creșterea temperaturii și micșorarea presiunii.

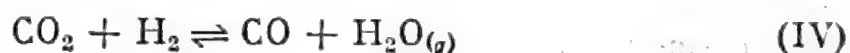
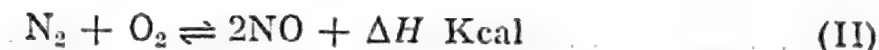
2. Care dintre echilibrele în fază gazoasă alăturate este deplasat spre dreapta cu creșterea presiunii?



Olimpiadă 1973

R. Se deplasează spre dreapta reacțiile (II) și (III) care au loc cu micșorarea volumului.

3. Se consideră următoarele reacții, în care a fost atins echilibrul:



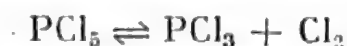
Să se arate cum se deplasează echilibrul dacă: în (I) crește concentrația oxidului de carbon, în (II) scade temperatura, în (III) scade presiunea, în (IV) scade concentrația hidrogenului.

Olimpiadă 1975

R. Echilibrele (II), (III) și (IV) se deplasează spre stînga; (I) se deplasează spre dreapta.



4. Pentaclorura de fosfor disociază conform ecuației:

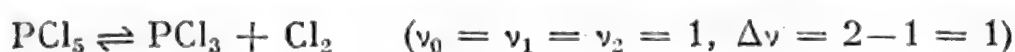


Gradul de disociere al pentaclorurii de fosfor la 8 atm și temperatura  $T$  este  $\alpha = 0,2$ . Se cere:

- constanta de echilibru  $K_p$  la temperatura  $T$ ;
  - gradul de disociere la temperatura  $T'$ , dacă asupra sistemului se aplică o presiune de 33 atm.
- (Se vor considera valabile legile gazului ideal).

R. D. Germană 1976

R. a) Se aplică rezultatul problemei 4.1–20 la echilibrul:



$$K_{x_i} = \frac{v_1^{v_1} \cdot v_2^{v_2}}{v_0^{v_0}} \left( \frac{\alpha}{1 - \alpha} \right)^{v_0} \left( \frac{\alpha}{1 + \alpha \Delta v} \right) = \frac{\alpha}{1 - \alpha} \cdot \frac{\alpha}{1 + \alpha} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2}$$

$$K_p = K_{x_i} P^{\Delta v} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} P = 0,33 \text{ atm.}$$

$$\text{b) } \alpha' = \left( \frac{K_p}{K_p + P'} \right)^{1/2} = 0,0995 \text{ (9,95\%).}$$

5. Dependența cu temperatura a gradului de transformare al reacției de oxidare a NO cu un volum egal de oxigen este arătată în tabelul următor:

temperatura, °C	230	300	500	670
grad de transformare, %	95	80	19	5

Determinați dacă procesul oxidării NO este exo- sau endoterm. Calculați compoziția amestecului în echilibru la 300°C (procente de volum). Calculați valoarea constantei de echilibru la 300°C:

$$K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]}$$

U.R.S.S. 1979

R. Conform datelor din tabel, gradul de transformare al NO în NO<sub>2</sub> scade cu temperatura. Deci, ținând seama de principiul lui Le Chatelier, rezultă că procesul este exoterm.

Reacția:	2NO	+	O <sub>2</sub>	=	2NO <sub>2</sub>
Inițial (vol.):	V		V(exces)		0
La echilibru (vol.):	V - x		V - $\frac{x}{2}$		x
Total amestec în echilibru (vol.):	2V - $\frac{x}{2}$				

Conversia de echilibru la  $300^{\circ}\text{C}$  este :

$$\lambda = \frac{\text{moli NO oxidați}}{\text{moli NO introduși}} \cdot 100 = \frac{x}{V} \cdot 100 = 80 \quad \left( \frac{x}{V} = 0,8 \right).$$

Concentrații la echilibru (în volume) :

$$\text{NO}\% = \frac{V - x}{2V - \frac{x}{2}} \cdot 100 = \frac{1 - \frac{x}{V}}{2 - \frac{1}{2} \cdot \frac{x}{V}} \cdot 100 = \frac{1 - 0,8}{2 - \frac{1}{2} \cdot 0,8} \cdot 100 = 12,5;$$

$$\text{O}_2\% = \frac{V - \frac{x}{2}}{2V - \frac{x}{2}} \cdot 100 = 37,5; \quad \text{NO}_2\% = \frac{x}{2V - \frac{x}{2}} \cdot 100 = 50.$$

$$K_x^{300^{\circ}\text{C}} = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]} = \frac{0,5^2}{0,125^2 \cdot 0,375} = 42,66.$$

(Concentrațiile volumice sînt egale cu fracțiile molare).

## 5. Electrochimie

### 5.1. Aplicații ale echilibrului chimic la disociația electrolitică

1. Care dintre soluțiile apoase 1% de acid clorhidric sau 1% de acid iodhidric este mai puternic acidă?

Concursul Traian Lalescu 1973

R. La această concentrație se poate considera că ambii acizi sînt complet disociați, iar densitatea soluției este  $\approx 1 \text{ g/cm}^3$ . Problema revine la a determina în care din soluțiile amintite concentrația ionilor de hidrogen este mai mare:

$$[\text{H}^+] = [\text{HCl}]_i \cdot \alpha \cong [\text{HCl}]_i = \frac{10\varphi c_p}{M} = \frac{10}{36,5} \text{ ion-g/l}$$

$$[\text{H}^+]' = [\text{HI}]_i \cdot \alpha' \cong [\text{HI}]_i = \frac{10\varphi c_p}{M} = \frac{10}{128} \text{ ion-g/l}$$

$[\text{H}^+] > [\text{H}^+]',$  soluția de HCl este mai acidă.

2. Ce volum de apă trebuie să se adauge peste  $V$  litri soluție de acid HA pentru ca gradul de disociație al acidului să crească de la  $\alpha_i$  la  $\alpha_f$ ?

R. Fie  $X$  volumul de apă necesar,  $c_i$  și  $c_f$  fiind concentrația inițială, respectiv finală (după diluare) a acidului. Conform problemei 3.12–11 expresia lui  $X$  este:

$$X = \frac{V(c_i - c_f)}{c_f} = V \left( \frac{c_i}{c_f} - 1 \right) \quad (1)$$

Constanta de echilibru înainte și după diluarea soluției este:

$$K = \frac{c_i \alpha_i^2}{1 - \alpha_i} = \frac{c_f \alpha_f^2}{1 - \alpha_f} \quad (2)$$



De unde :

$$\frac{c_i}{c_f} = \frac{\alpha_f^2}{\alpha_i^2} \left( \frac{1 - \alpha_i}{1 - \alpha_f} \right)$$

care prin introducere în (1) dă :

$$X = V \left[ \frac{\alpha_f^2}{\alpha_i^2} \cdot \frac{1 - \alpha_i}{1 - \alpha_f} - 1 \right].$$

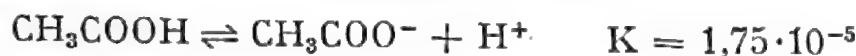
3. Acidul ortofosforic este mai tare decât acidul acetic, totuși fosforitul se poate dizolva în acid acetic. Cum se poate explica acest fenomen ?

Olimpiadă U.R.S.S.

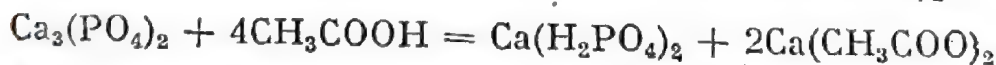
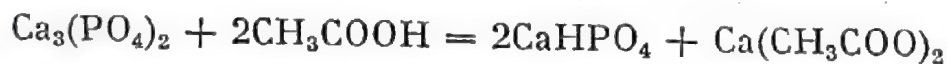
R.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  este un acid tribazic care disociază după schemele următoare :



Acidul acetic disociază astfel :



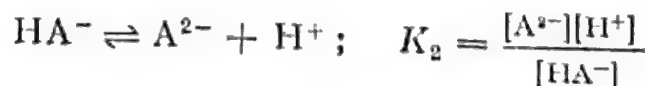
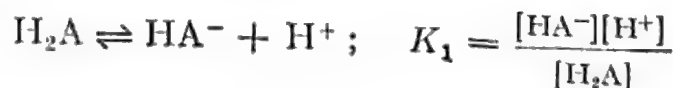
$K \gg K_2 > K_3$ , acidul fosforic este deci mai tare decât acidul acetic numai în prima treaptă de disociație. Se explică solubilizarea fosforitului în acid acetic prin reacțiile :



$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  și  $\text{CaHPO}_4$  sînt substanțe solubile.

4. Să se deducă ecuația de calcul a concentrației ionului de hidrogen într-o soluție  $c$  moli/l a acidului  $\text{H}_2\text{A}$ . Se cunosc constantele parțiale de ionizare ale acidului :  $K_1$  și  $K_2$ .

R. În soluție au loc echilibrele :



Concentrațiile la echilibru fiind :  $[\text{H}_2\text{A}] = X$ ,  $[\text{HA}^-] = Y$ ,  $[\text{A}^{2-}] = Z$  și  $[\text{H}^+]$ , rezultă relațiile :

$$X + Y + Z = c_M \quad (1)$$

$$K_1 = \frac{[H^+][Y]}{[X]} \quad (2)$$

$$K_2 = \frac{[H^+][Z]}{[Y]} \quad (3)$$

Soluția acidului este neutră electric, rezultând de aici egalitatea concentrațiilor sarcinilor pozitive,  $[H^+]$ , cu cele negative

$$[HA^-] + [A^{2-}] : [H^+] = X + 2Z \quad (4)$$

Din sistemul de patru ecuații de mai sus se obține :

$$[H^+]^3 + K_1[H^+]^2 - K_1(c_M - K_2)[H^+] - 2K_1K_2c_M = 0$$

### 5.1.1. Disociația electrolitică a apei.

Produsul ionic al apei. pH-ul

*Concentrația ionilor de hidrogen în soluțiile acizilor și bazelor tari.* Acizii și bazele tari sînt complet disociați, ( $\alpha = 1$ ) deci concentrația  $H^+$ , respectiv  $HO^-$ , este egală cu concentrația inițială a acidului, respectiv a bazei :  $[H^+] = c_i \alpha \approx c_i = [HA]_i$  ;  $[HO^-] = [BOH]_i$ .

*Exemple.* Să se calculeze pH-ul unei soluții : a)  $10^{-2} M$  de  $HNO_3$  ; b)  $10^{-1} M$  de  $KOH$  ; c)  $10^3 M$  de  $HCl$ .

$$a) [H^+] = 10^{-2} ; pH = -\lg[H^+] = -\lg 10^{-2} = 2 ;$$

$$b) [HO^-] = 10^{-1} ; pOH = -\lg[HO^-] = -\lg 10^{-1} = 1 ;$$

$$pH = 14 - pOH = 13$$

$$c) pH = -\lg 10^3 = -3 \text{ (deci pH-ul poate avea și valori negative, pentru } [H^+] > 1 ; pOH = 14 - pH = 17).$$

*Soluții de acizi slabi, parțial disociați după echilibrul :*



$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{c \cdot \alpha^2}{c - c\alpha} = \frac{[H^+]^2}{c - [H^+]}$$

$$[H^+]^2 + K_a[H^+] - cK_a = 0 \quad (1)$$

Are sens numai soluția  $[H^+] > 0$ ,

$$[H^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4cK_a}}{2} \quad (2)$$

Pentru acizii foarte slabi ( $K_a < 10^{-5}$ ) ;  $K_a = \frac{[H^+]^2}{c}$  ;

$$[H^+] = \sqrt{cK_a} \quad (3)$$

*Exemplu.* Să se determine pH-ul unei soluții 0,5M de acid formic HCOOH ( $K_a = 1,77 \cdot 10^{-4}$ ).

$$[H^+] = \frac{-1,77 \cdot 10^{-4} + \sqrt{1,77^2 \cdot 10^{-8} + 4 \cdot 0,05 \cdot 1,77 \cdot 10^{-4}}}{2} = 2,09 \cdot 10^{-3}$$

*Soluții de baze slabe.* În mod cu totul analog se obține:

$$[HO^-] = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4cK_b}}{2}$$

de unde rezultă pOH-ul și  $pH = 14 - pOH$ .

*Exemplu.* Care este pH-ul unei soluții  $10^{-2} M$  de dietilamină  $(C_2H_5)_2NH$  ( $K_b = 52 \cdot 10^{-5}$ )?

$$[HO^-] = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4c \cdot K_b}}{2} = 14,939 \cdot 10^{-5}$$

$$pOH = -\lg[OH] = 3,83; \quad pH = 14 - pOH = 10,17.$$

1. Cum credeți că variază produsul ionic al apei  $P_w$  cu temperatura?

R. Reacția de neutralizare a unui acid cu o bază se scrie ionic astfel



În urma reacției se degajă  $\Delta H = -13,6$  kcal/mol (vezi problema 7-9). Conform legii Lavoisier-Laplace, reacția inversă



va fi endotermă, absorbind 13,6 kcal/mol. Pe de altă parte, conform principiului lui Le Chatelier rezultă că la creșterea temperaturii va fi favorizată reacția endotermă, echilibrul (II) se deplasează spre dreapta. (Valori experimentale:  $P_w^{22^\circ C} = 1 \cdot 10^{-14}$ ;  $P_w^{100^\circ C} = 74 \cdot 10^{-14}$ ).

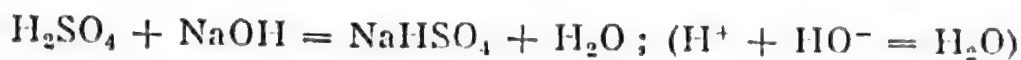
2. Cîți  $cm^3$  dintr-o soluție de acid sulfuric cu  $[H^+] = 4 \cdot 10^{-2}$  ion-g/l și dintr-o soluție de hidroxid de sodiu cu  $[HO^-] = 2 \cdot 10^{-2}$  ion-g/l dau prin amestecare 100  $cm^3$  de soluție cu pH-ul de 2,3?

R. D. Germană 1976

R. Fie  $V_a$  volumul soluției de  $H_2SO_4$  și  $V_b$  volumul soluției de NaOH (litri). Neglijînd variația de volum la amestecare, rezultă:

$$V_a + V_b = 0,1 \quad (1)$$

pH-ul soluției finale este  $2,3 < 7$  (acid),  $[H^+] = 10^{-2,3}$ , deci soluția de  $H_2SO_4$  a fost în exces. În urma neutralizării:





mai rămîn :

$$4 \cdot 10^{-2} V_a - 2 \cdot 10^{-2} V_b = 0,1 \cdot 10^{-2,3} \text{ ion-g de } H^+ \quad (2)$$

Din (1) și (2) rezultă :  $V_a = 4,68 \cdot 10^{-3} \text{ l}$ ,  $V_b = 58,32 \cdot 10^{-3} \text{ l}$ .

3. Se adaugă 1 l soluție 4% de HCl ( $\rho = 1,020 \text{ g/cm}^3$ ) la 1 l soluție 5% de NaOH ( $\rho = 1,054 \text{ g/cm}^3$ ). Care este pH-ul soluției obținute, de densitate  $1,019 \text{ g/cm}^3$ ?

R. P. Ungară 1975

R. Concentrațiile molare ale soluțiilor sînt :

$$HCl : c_M = \frac{10 \rho c_p}{M} = \frac{10 \cdot 1,02 \cdot 4}{35,6} = 1,1178 \text{ moli/l}$$

$$NaOH : c'_M = \frac{10 \cdot 1,054 \cdot 5}{40} = 1,3175 \text{ moli/l}$$

NaOH este deci în exces ; după neutralizare mai rămîn :  $1,3175 - 1,1178 = 0,1997 \text{ moli NaOH}$ . Masa totală a amestecului de soluții este :  $1\,000 \cdot 1,020 + 1\,000 \cdot 1,054 = 2\,074 \text{ g}$ , iar volumul său :  $\frac{2\,074}{1,019} = 2\,035,3 \text{ cm}^3$ .

NaOH este complet disociat ( $\alpha = 1$ ) deci

$$[HO^-] \cong [NaOH] = \frac{0,1996}{2,0353} = 9,8118213 \cdot 10^{-2} \text{ moli/l}$$

$$pOH = -\lg[HO^-] = 1,008 ; pH = 14 - pOH = 12,992.$$

4. O soluție de concentrație  $c$  moli/l a acidului HA are pH-ul egal cu  $p$ . Determinați gradul de disociație  $\alpha$  și constanta de aciditate  $K_a$  a acidului.

$$R. pH = -\lg[H^+] = -\lg \alpha c = p ; \alpha = \frac{10^{-p}}{c}$$

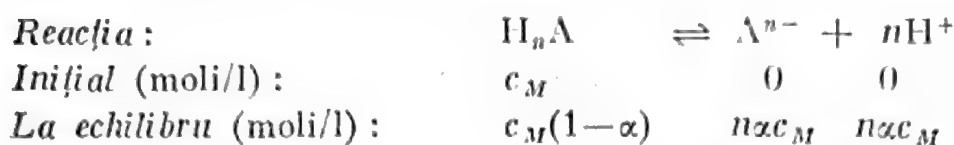
$$K_a = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{1}{10^p(c \cdot 10^p - 1)}.$$

5. Să se determine pH-ul unei soluții apoase  $c_N = 10^{-8}$  normal de acid tare.

R. S. România 1974

R. Se consideră cazul cel mai general cînd acidul tare polibazic  $H_nA$  este complet disociat în toate treptele de disociație\*. Concentrația molară a acidului este  $c_M = \frac{c_N}{n}$  moli/l.

\* Afirmatia este adevărată numai pentru heteropoliacizii cu formula generală  $H_{n-2}[X^pO_4]$ . Acizii minerali obișnuiți (de exemplu  $H_2SO_4$ ) sînt complet disociați numai în treapta I.



$$[H^+] = c_M \cdot n\alpha = \frac{c_N}{n} \cdot n\alpha = c_N \alpha \cong c_N; \text{pH} = -\lg c_N = -\lg 10^{-8} = 8.$$

Se obține astfel rezultatul, paradoxal, că soluția de acid tare are un pH bazic ( $>7$ ). Eroarea în raționamentul de mai sus se datorează faptului că nu s-a ținut seama de ionii  $H^+$  proveniți din disocierea apei :

$$\begin{aligned} [H^+]' &= c_N + 10^{-7}; \text{pH}' = -\lg(c_N + 10^{-7}) = -\lg(11 \cdot 10^{-8}) = \\ &= 8 - \lg 11 = 6,96. \end{aligned}$$

6. Care este distribuția relativă a diferitelor grade de disociere ale acidului fosforic într-o soluție cu  $\text{pH} = 7,0$  ? Constantele de disociere parțiale sînt (moli/l) :  $K_1 = 7,52 \cdot 10^{-3}$  ;  $K_2 = 6,23 \cdot 10^{-8}$  ;  $K_3 = 1,3 \cdot 10^{-12}$ .

R. S. Cehoslovacia 1977

R. Problema este de fapt o cursă : soluția oricărui acid are un  $\text{pH} < 7$ .

7. Într-o soluție cu  $\text{pH} = 1,733$  de acid iodic, concentrația anionului este de 9 ori mai mare decît a acidului nedisociat. Se cere :

a) gradul de disociație al acidului iodic ; b) concentrația molară a soluției inițiale ; c) constanta de disociație  $K_a$  a acidului iodic.

R. P. Ungară 1975

$$\text{R. a) } \frac{[IO_3^-]}{[HIO_3]} = \frac{c \cdot \alpha}{c(1-\alpha)} = \frac{\alpha}{1-\alpha} = 9; \alpha = 0,9 \text{ (90\%);}$$

$$\text{b) } [H^+] = c \cdot \alpha = 10^{-1,733}; \quad c = 2,055 \cdot 10^{-2} \text{ moli/l};$$

$$\text{c) } K_a = \frac{[H^+][IO_3^-]}{[HIO_3]} = \frac{c \cdot \alpha^2}{1-\alpha} = 0,166 \text{ moli/l.}$$

8. Se diluează o soluție de acid formic  $HCOOH$  cu  $\text{pH} = 2,15$  la un volum de 10 ori mai mare. De cîte ori va crește gradul de disociație al acidului ? Se dă  $K_a = 1,77 \cdot 10^{-4}$  moli/l.

R. P. Ungară 1975

R. Inițial :  $c_i, \alpha_i$  ; final (după diluare) :  $c_f, \alpha_f$ .

$$\begin{aligned} \text{pH}_i &= -\lg[H^+]_i = -\lg c_i \alpha_i = 2,15, \text{ de unde : } c_i \alpha_i = 10^{-2,15} = \\ &= 7,0807 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

$$K_a = \frac{c_i \cdot \alpha_i^2}{1 - \alpha_i} = \frac{10^{-2,15} \alpha_i}{1 - \alpha_i}$$

de unde  $\alpha_i = \frac{K_a}{K_a + 10^{-2,15}} = 0,02438$ .

Prin diluare, concentrația scade de 10 ori ;  $c_f = \frac{c_i}{10}$  :

$$K_a = \frac{c_f \cdot \alpha_f^2}{1 - \alpha_f} = \frac{c_i \cdot \alpha_f^2}{10(1 - \alpha_f)} = \frac{c_i \cdot \alpha_i^2}{1 - \alpha_i}$$

Rezultă ecuația :  $(1 - \alpha_i) \left( \frac{\alpha_f}{\alpha_i} \right)^2 + 10 \alpha_i \left( \frac{\alpha_f}{\alpha_i} \right) - 10 = 0$

$$0,97561x^2 + 0,24387x - 10 = 0 ; x = \frac{\alpha_f}{\alpha_i} = 3,079.$$

9. O soluție de etilamină  $C_2H_5NH_2$  cu  $pH = 12$  se diluează la un volum de 20 de ori mai mare,  $pH$ -ul soluției scăzând cu 0,70 unități. Care este constanta de disociație  $K_b$  a acestei baze ?

R. P. Ungară 1975

R. Aminele se comportă la dizolvare în apă analog cu amoniacul :



La cele două  $pH$ -uri corespund două concentrații ale ionului  $HO^-$  :

$$pH_i = 12 ; pOH_i = 14 - pH_i = 2 ; [HO^-]_i = 10^{-2}$$

$$pH_f = 11,30 ; pOH_f = 14 - 11,30 = 2,7 ; [OH^-]_f = 10^{-2,7} = 1,9956 \cdot 10^{-3}.$$

La diluare, concentrația etilaminei scade de 20 de ori :  $c_f = c_i/20$ .

$$K_b = \frac{[HO^-]_i^2}{c_i - [HO^-]_i} = \frac{[HO^-]_f^2}{\frac{c_i}{20} - [HO^-]_f}$$

Prin eliminarea necunoscutei  $c_i$  se obține :

$$K_b = \frac{[HO^-]_i^2 - 20[HO^-]_f^2}{20[HO^-]_f - [HO^-]_i} = 6,804 \cdot 10^{-4}.$$

### 5.1.2. Efectul ionului comun

Dacă la soluția unui electrolit CA :



se adaugă soluția unui alt electrolit ce conține (sau formează la dizolvare) un ion comun cu primul, de exemplu BA



atunci concentrația ionului  $A^-$  se mărește, iar echilibrul (I) se deplasează spre stînga conform principiului lui Le Chatelier (retrogradarea echilibrului).

1. De cîte ori scade concentrația ionilor benzoat  $C_6H_5COO^-$  dacă la o soluție de acid benzoic cu  $c = 0,2$  moli/l se adaugă un volum egal



de soluție  $c' = 0,1$  moli/l de acid clorhidric? Constanta de aciditate a acidului bezoic este  $K_a = 6,6 \cdot 10^{-5}$ .

R. În soluția inițială se stabilește echilibrul:



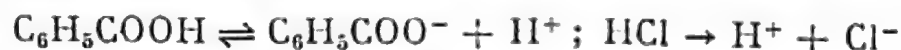
$$K_a = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]^2}{c - [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$x^2 + K_a x - c K_a = 0; \quad x = [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = 3,6 \cdot 10^{-3}$$

După adăugarea unui volum egal de soluție  $0,1$  M de HCl, concentrațiile vor fi:  $[\text{HCl}] = \frac{0,1}{2} = 0,05$  moli/l;

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = \frac{0,2}{2} = 0,1.$$

Acidul clorhidric este un acid tare, complet disociat. În soluția finală au loc disocierile simultane:



Concentrațiile în soluția finală sînt:

$$[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_{\text{din HCl}} + [\text{H}^+]_{\text{din C}_6\text{H}_5\text{COOH}} = 0,05 + y$$

$$K_a = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} = \frac{y(0,05 + y)}{0,1 - y}$$

$$y^2 + (0,05 + K_a)y - 0,1 \cdot K_a = 0; \quad y = 7,19 \cdot 10^{-5}$$

Concentrația ionilor benzoat scade de  $\frac{x}{y} = 50$  ori.

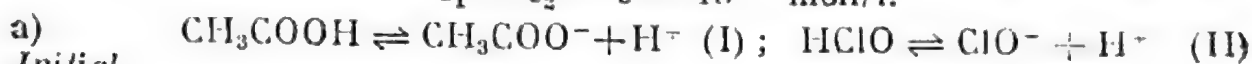
2. Volume egale de câte  $10 \text{ cm}^3$  din soluții  $0,01$  molare de acid acetic și hipocloros sînt amestecate și diluate pînă la un volum total de  $100 \text{ cm}^3$ . Constanta de disociere a acidului acetic este  $K_1 = 1,8 \cdot 10^{-5}$  iar a acidului hipocloros  $K_2 = 3,7 \cdot 10^{-5}$ . Calculați:

- $\text{pH}$ -ul soluției diluate care conține acid acetic și hipocloros;
- gradul de disociație electrolitică a fiecăruia din acizi din soluția diluată;
- gradul de disociație electrolitică a acidului hipocloros în cazul în care soluția diluată nu conține acid acetic.

Olimpiada Internațională de Chimie 1973

R. Prin diluare, concentrațiile celor doi acizi scad de 10 ori:

$$c_1 = c_2 = c = 10^{-3} \text{ moli/l.}$$



Inițial

(moli/l):  $c$   $0$   $0$   $c$   $0$   $0$

La echilibru

(moli/l):  $c(1-\alpha_1)$   $c\alpha_1$   $c\alpha_1$   $c(1-\alpha_2)$   $c\alpha_2$   $c\alpha_2$

Ionii de hidrogen se formează atât prin disocierea acidului acetic (I) cât și a acidului hipocloros (II) :

$$[H^+] = c \cdot \alpha_1 + c \cdot \alpha_2 = c(\alpha_1 + \alpha_2) \quad (1)$$

$$K_1 = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{c\alpha_1 \cdot c(\alpha_1 + \alpha_2)}{c(1 - \alpha_1)} = \frac{c\alpha_1(\alpha_1 + \alpha_2)}{1 - \alpha_1} \approx c\alpha_1(\alpha_1 + \alpha_2) \quad (2)$$

$$K_2 = \frac{[ClO^-][H^+]}{[HClO]} = \frac{c\alpha_2(\alpha_1 + \alpha_2)}{1 - \alpha_2} \approx c\alpha_2(\alpha_1 + \alpha_2) \quad (3)$$

( $CH_3COOH$  și  $HClO$  fiind acizi slabi, rezultă  $\alpha_1 \ll 1$ ,  $\alpha_2 \ll 1$ )

$$K_1 + K_2 = c(\alpha_1 + \alpha_2)^2 \quad (4)$$

$$c(K_1 + K_2) = c^2(\alpha_1 + \alpha_2)^2 = [H^+]^2$$

$$[H^+] = \sqrt{c(K_1 + K_2)} ;$$

$$pH = -\lg[H^+] = -\frac{1}{2} \lg c(K_1 + K_2) = 3,32$$

b) din relațiile (2) și (3) se găsește :

$$\alpha_1 = \frac{K_1}{c(K_1 + K_2)} = 0,134$$

$$\alpha_2 = \frac{K_2}{c(K_1 + K_2)} = 0,275 \cdot 10^{-3}$$

c) când soluția conține numai  $HClO$ , există numai echilibrul (II):

$$K_2 = \frac{c(\alpha'_2)^2}{1 - \alpha'_2} \approx c(\alpha'_2)^2, \text{ de unde } \alpha'_2 = \sqrt{\frac{K_2}{c}} = 6,0 \cdot 10^{-3}$$

Se observă că în prezența  $CH_3COOH$ , gradul de disociație al  $HClO$  scade de  $\frac{6,0 \cdot 10^{-3}}{0,275 \cdot 10^{-3}} = 21,82$  ori.

### 5.1.3. Hidroliza sărurilor

Se numește hidroliză reacția dintre ionii unei sări și ionii apei :



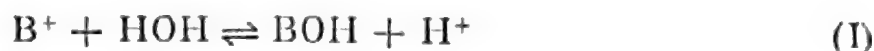
Dacă există diferență între gradul de disociație al acidului  $HA$  și al bazei  $BOH$  care se obțin în urma hidrolizei, ionii  $H^+$  ( $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ ) vor avea o concentrație diferită de a ionilor  $HO^-$  ( $BOH \rightleftharpoons B^+ + HO^-$ ).

Are loc o variație a concentrației ionilor  $H^+$  sau  $HO^-$ ,  $pH$ -ul soluției se va modifica.

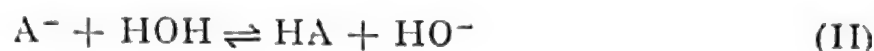
Sărurile fără hidroliză sînt cele rezultate la neutralizarea unui acid tare cu o bază tare.

Sărurile cu hidroliză sînt cele care rezultă cel puțin dintr-un acid sau o bază parțial disociate, și se împart în trei clase :

— Săruri ale acizilor tari cu o bază slabă :



— Săruri ale acizilor slabi cu o bază tare



— Săruri ale acizilor slabi cu o bază slabă



Determinarea expresiei constantei de hidroliză și concentrația ionilor de hidrogen în aceste soluții. Dat fiind analogia dintre echilibrele (I) și (II), ele se vor trata împreună :



Constanta de hidroliză este, neglijînd variația concentrației apei :

$$K_h = \frac{[BOH] \cdot [H^+]}{[B^+]} \quad ; \quad K_h = \frac{[HA] \cdot [HO^-]}{[A^-]}$$

de unde :

$$K_h = \frac{[BOH] \cdot [H^+]}{[B^+]} \cdot \frac{[HO^-]}{[HO^-]} = \frac{P_w}{K_b} \quad ; \quad K_h = \frac{[HA] \cdot [HO^-]}{[A^-]} \cdot \frac{[H^+]}{[H^+]} = \frac{P_w}{K_a}$$

$$\left( \text{Deoarece } P_w = [H^+][HO^-], K_b = \frac{[B^+] \cdot [HO^-]}{[BOH]}; K_a = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} \right)$$

Dacă  $c$  este concentrația inițială a sării, rezultă :

$$[BOH] = [H^+] \quad [HA] = [HO^-]$$

$$[B^+] = c - [BOH] = c - [H^+] \quad ; \quad [A^-] = c - [HA] = c - [HO^-]$$

$$K_h = \frac{[BOH] \cdot [H^+]}{[B^+]} = \frac{[H^+]^2}{c - [H^+]} = \frac{P_w}{K_b} \quad ; \quad K_h = \frac{[HA] \cdot [HO^-]}{[A^-]} = \frac{[HO^-]^2}{c - [HO^-]} = \frac{P_w}{K_a}$$

$$[H^+]^2 + \frac{P_w}{K_b} [H^+] - \frac{P_w}{K_b} c = 0 \quad ; \quad [HO^-]^2 + \frac{P_w}{K_a} [HO^-] - c \frac{P_w}{K_a} = 0$$

$$[H^+] = \frac{-\frac{P_w}{K_b} + \sqrt{\frac{P_w^2}{K_b^2} + \frac{4cP_w}{K_b}}}{2} \quad (1); \quad \frac{P_w^2}{[H^+]^2} + \frac{P_w}{K_a} \cdot \frac{P_w}{[H^+]} - c \frac{P_w}{K_a} = 0$$



$$[H^+]^2 - \frac{P_w}{c}[H^+] - \frac{K_a \cdot P_w}{c} = 0$$

$$[H^+] = \frac{\frac{P_w}{c} + \sqrt{\frac{P_w^2}{c^2} + \frac{4K_a P_w}{c}}}{2} \quad (2)$$

În cazul reacției (III) rezultă :

$$K_a = \frac{[HA][BOH]}{[B^+][A^-]} = \frac{[HA][BOH]}{[B^+][A^-]} \cdot \frac{[H^+][HO^-]}{[H^+][HO^-]} = \frac{[HA]}{[H^+][A^-]} \cdot \frac{[BOH]}{[B^+][HO^-]} \cdot [H^+][HO^-] = \frac{P_w}{K_a \cdot K_b}$$

Se observă că deoarece  $[A^-] = [B^+]$ , rezultă  $[HA] = [BOH]$ .

$$[A^-] = \frac{K_a[HA]}{[H^+]}; \quad [B^+] = \frac{K_b[BOH]}{[HO^-]}$$

$$\frac{K_a[HA]}{[H^+]} = \frac{K_b[BOH]}{[HO^-]} \Rightarrow \frac{[H^+]}{[HO^-]} = \frac{K_a}{K_b};$$

$$\frac{[H^+]}{\frac{P_w}{[H^+]}} = \frac{K_a}{K_b}$$

$$\text{De unde : } [H^+] = \sqrt{\frac{P_w \cdot K_a}{K_b}} \quad (3)$$

1. Aranjați în ordinea creșterii pH-ului soluțiile apoase diluate, de aceeași molaritate, ale compuşilor următori :  $KNO_3$ ,  $NH_4OH$ ,  $NaIO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $N_2H_5ClO_4$ ,  $HCOONa$ ,  $KIO_4$ ,  $HF$ ,  $KOH$ ,  $NH_4ClO_4$ .

Constantele de disociație necesare rezolvării sînt :  $K_{HF} = 7,2 \cdot 10^{-4}$ ;  $K_{HCOOH} = 1,77 \cdot 10^{-4}$ ;  $K_{HIO_3} = 0,167$ ;  $K_{HIO_4} = 2,3 \cdot 10^{-2}$ ;  $K_{NH_4OH} = 1,79 \cdot 10^{-5}$ ;  $K_{N_2H_5OH} = 3,0 \cdot 10^{-6}$ .

R. P. Ungară 1975

R. Compușii respectivi se împart în :

a) acizi ( $H_2SO_4$ ,  $HF$ ) ;

$$[H^+]_{H_2SO_4} > [H^+]_{HF}, \quad pH(H_2SO_4) < pH(HF) ;$$

b) baze ( $KOH$ ,  $NH_4OH$ ) :

$$[HO^-]_{KOH} > [HO^-]_{NH_4OH}, \quad [H^+]_{KOH} < [H^+]_{NH_4OH} ;$$

$$pH(KOH) > pH(NH_4OH).$$

- c) săruri : — ale acizilor tari cu baze tari :  $\text{KNO}_3$  (fără hidroliză),  $\text{pH} = 7$  ;  
 — ale acizilor tari cu baze slabe :  $\text{N}_2\text{H}_5\text{ClO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  (cu hidroliză acidă),  $\text{pH}$ -ul va fi cu atât mai mic cu cât  $K_a$  va fi mai mare decât  $K_b$  ;  
 — ale acizilor slabi cu baze tari :  $\text{NaIO}_3$ ,  $\text{HCOONa}$ ,  $\text{KIO}_4$  (hidroliză bazică).

Ordinea cerută este, conform celor arătate mai sus, următoarea :  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{N}_2\text{H}_5\text{ClO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaIO}_3$ ,  $\text{HCOONa}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{KOH}$  (se puteau aplica eventual ecuațiile stabilite mai înainte pentru o concentrație oarecare, de exemplu  $c = 0,1$  moli/litru).

2. În  $750 \text{ cm}^3$  apă la  $20^\circ\text{C}$  se dizolvă  $0,6$  moli sare hidrolizabilă rezultată la interacția unui acid tare cu o bază slabă.  $\text{pH}$ -ul soluției parțial hidrolizate este  $5,54$ . (Produsul ionic al apei la  $20^\circ\text{C}$  este  $P_w = 0,72 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$ ). Care este constanta de disociație a bazei ?

R. D. Germană 1976

$$\text{R. } c = \frac{0,6}{0,75} = 0,8 \text{ moli/l.}$$

Din ecuația

$$[\text{H}^+]^2 + \frac{P_w}{K_b} [\text{H}^+] - \frac{P_w}{K_b} c = 0$$

rezultă :

$$K_b = \frac{P_w(c - 10^{-\text{pH}})}{10^{-2\text{pH}}} = 6,925 \cdot 10^{-4}.$$

3. Calculați  $\text{pH}$ -ul unei soluții  $0,1\text{N}$  de acetat de amoniu la  $25^\circ\text{C}$ , cunoscînd  $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,76 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ ,  $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,79 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$  ;  $P_w = 1,1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$ .

R. D. Germană 1976

R. Acetatul de amoniu este sarea unui acid slab ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) cu o bază slabă ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) :

$$[\text{H}^+] = \frac{P_w \cdot K_a}{K_b} = 1,04 \cdot 10^{-7}$$

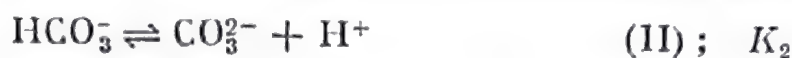
$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 6,98.$$

4. Calculați  $\text{pH}$ -ul soluției de  $\text{NaHCO}_3$ , știind că ionul  $\text{HCO}_3^-$  are proprietăți amfotere :



R. P. Bulgaria 1973

R. În soluția de  $\text{NaHCO}_3$  au loc echilibrele simultane :



Fie  $c$  moli/l concentrația inițială a  $\text{HCO}_3^-$  ;  $x$  moli/l  $\text{HCO}_3^-$  vor reacționa după reacția (II), iar  $y$  moli/l după reacția (I'). Concentrațiile la echilibru sînt :

$$[\text{HCO}_3^-] = c - x - y ; [\text{CO}_3^{2-}] = x ; [\text{H}^+] = x - y ; [\text{H}_2\text{CO}_3] = y$$

$$K_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{x(x-y)}{c-x-y} ; \frac{1}{K_1} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]} = \frac{y}{(c-x-y)(x-y)}$$

Din relațiile de mai sus se obține :

$$[\text{H}^+] = x - y = \frac{K_1 K_2 c}{c + K_1}$$

Pentru soluții nu prea diluate  $c \gg K_1$ , deci

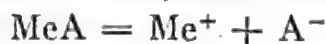
$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{\frac{K_1 K_2 c}{c}} = \sqrt{K_1 \cdot K_2}$$

Numeric :  $[\text{H}^+] = 4,31 \cdot 5,61 \cdot 10^{-9} = 4,917 \cdot 10^{-9}$  ;  $\text{pH} = 8,3083$ .

*Soluții tampon.* Se numește soluție tampon o soluție în care se pot adăuga ioni  $\text{H}^+$  sau  $\text{HO}^-$  fără ca  $\text{pH}$ -ul ei să varieze sensibil. Soluțiile tampon sînt formate fie din amestecul unui acid slab cu o sare a sa complet disociată ( $\text{pH}$  slab acid) sau dintr-o bază slabă și o sare a sa complet disociată, de exemplu  $\text{NH}_4^+ + \text{NH}_4\text{Cl}$  ( $\text{pH}$  slab bazic).

5. Să se calculeze concentrația ionilor de hidrogen într-un amestec tampon format din acidul slab  $\text{HA}$  și sarea sa complet disociată  $\text{MeA}$ .

R. Fie  $c_s$ , respectiv  $c_a$ , concentrația inițială a sării  $\text{MeA}$  și respectiv a acidului  $\text{HA}$  (în moli/l). În soluție au loc disocierile :



Concentrațiile la echilibru vor fi :

$$[\text{A}^-] = c_s - x + y ; [\text{HA}] = c_a + x - y ; [\text{HO}^-] = x ; [\text{H}^+] = y$$

Din relațiile :

$$P_w = [\text{H}^+][\text{HO}^-] = y \cdot x ; K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{y(c_s - x + y)}{c_a + x - y}$$

se obține ecuația :

$$[\text{H}^+]^3 + (c_s + K_a)[\text{H}^+]^2 - (P_w + c_a K_a)[\text{H}^+] - K_a P_w = 0 \quad (1)$$



— în soluții acide nu prea diluate în HA și MeA ( $c_a \gg [\text{HO}^-]$ ;  $c_s \gg [\text{HO}^-]$ ) avem :

$$[\text{HA}] \simeq c_a - y; [\text{A}^-] \simeq c_s + y; K_a = \frac{y(c_s + y)}{c_a - y} :$$

$$[\text{H}^+]^2 + (c_s + K_a)[\text{H}^+] - c_a K_a = 0 \quad (2)$$

$$[\text{H}^+] = \frac{-(c_s + K_a) + \sqrt{(c_s + K_a)^2 + 4c_a K_a}}{2}$$

— dacă  $c_a \gg [\text{H}^+]$ ,  $c_s \gg [\text{H}^+]$ , rezultă  $[\text{HA}] \simeq c_a + x$ ;  $[\text{A}^-] = c_s - x$ ;

$$K_a = \frac{y(c_s - x)}{c_a + x}$$

$$c_s[\text{H}^+]^2 - (P_w + c_a K_a)[\text{H}^+] - K_a P_w = 0 \quad (3)$$

$$[\text{H}^+] = \frac{(P_w + c_a K_a) + \sqrt{(P_w + c_a K_a)^2 - 4K_a P_w}}{2c_s}$$

6. Să se stabilească ecuația de calcul a concentrației ionilor de hidrogen într-un amestec tampon: a) BOH + BA, b) HA + MeA. (Indicație: vezi [9], p. 106—108).

7. Constanta de disociere a acidului lactic la 25°C este  $K_a = 1,4 \cdot 10^{-4}$  mol/l. Se prepară o soluție tampon conținând 1 mol/l acid lactic și 0,8 mol/l sare de sodiu a acidului lactic. Se cere:

- pH-ul soluției tampon la 25°C;
- schimbarea pH-ului la adăugarea a 0,5 moli de NaOH solid, anhidru (volumul soluției rămâne același).

R. D. Germană 1976

R. a) Reacții:  $\text{NaL} = \text{Na}^+ + \text{L}^-$



Se aplică ecuația (2) de la problema 5.1.3—5 ( $c_s = 0,8$  moli/l,  $c_a = 1$  mol/l).

$$[\text{H}^+]^2 + (0,8 + 1,4 \cdot 10^{-4})[\text{H}^+] - 1,4 \cdot 10^{-4} = 0$$

$$[\text{H}^+] = 1,75 \cdot 10^{-4} \Rightarrow \text{pH} = 3,75.$$

b) la adăugarea a 0,5 moli NaOH la 1 litru soluție, mai rămân  $1 - 0,5 = 0,5$  moli/l acid lactic, formându-se încă 0,5 moli/l NaL:

$$[\text{H}^+]^2 + (0,8 + 0,5 + 1,4 \cdot 10^{-4}) [\text{H}^+]_f - 0,5 \cdot 1,4 \cdot 10^{-4} = 0$$

$$[\text{H}^+]_f = 5,38 \cdot 10^{-5} \Rightarrow \text{pH}_f = 4,27 \quad (\Delta \text{pH} = 0,52).$$

8. Se dă o soluție 0,1N de acid acetic. Se cere : a) gradul de disociere al acidului ; b) pH-ul soluției ; c) pH-ul soluției după neutralizarea în proporție de 80% cu soluție 0,1N de NaOH. Se dă constanta de disociație a acidului  $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .

R. S. România 1974

$$\text{R. a) } K_a = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} \cong c\alpha^2; \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} = 1,34 \cdot 10^{-3};$$

$$\text{b) } \text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg c\alpha = 1,372;$$

c) După neutralizarea a  $V$  litri de acid acetic 0,1N volumul soluției devine  $V + 0,8V = 1,8V$  litri. Concentrațiile la echilibru sînt :

$$c_a = [\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{0,1 - 0,1 \cdot V \cdot \frac{80}{100}}{1,8V} = \frac{0,02}{1,8} = \text{moli/l (excesul de acid);}$$

$$c_s = [\text{CH}_3\text{COONa}] = \frac{0,1 \cdot V \cdot \frac{80}{100}}{1,8V} = \frac{0,08}{1,8} \text{ moli/l};$$

$$[\text{H}^+]^2 + \left( \frac{0,08}{1,8} + 1,8 \cdot 10^{-5} \right) [\text{H}^+] - \frac{0,02}{1,8} \cdot 1,8 \cdot 10^{-5} = 0;$$

$$[\text{H}^+] = 2,76 \cdot 10^{-3} \Rightarrow \text{pH} = 2,56.$$

#### 5.1.4. Proprietățile soluțiilor de electroliți

1. Să se stabilească relația generală ce există între gradul de disociere  $\alpha$  al unui electrolit și coeficientul izotonic  $i$  (factorul lui van't Hoff).

R. Unele proprietăți ale soluțiilor (presiunea de vapori, presiunea osmotică, creșterea punctului de fierbere etc.) sînt funcției de numărul de particule dizolvate (proprietăți coligative). S-a observat experimental că soluțiile electroliților nu verifică legile soluțiilor amintite mai sus, abateri care s-au explicat prin disocierea electrolytică în ioni a electroliților (crește astfel numărul de particule).

Reacția :	Electrolit $\rightleftharpoons$ $n$ ioni	
Inițial (moli) :	1	0
La echilibru (moli) :	$1-\alpha$	$n\alpha$
Total particule la echilibru (moli) :	$1+(n-1)\alpha$	

$$i = \frac{\text{nr. de particule din soluție}}{\text{nr. molecule introduse inițial}} = \frac{[1+(n-1)\alpha]\mathcal{N}}{\mathcal{N}} = 1+(n-1)\alpha.$$

2. S-a determinat experimental că soluția care conține 0,2 g hidroxid de sodiu în 50 g apă îngheată la  $-0,338^\circ\text{C}$ . Să se determine gradul de disociere al hidroxidului de sodiu (se cunoaște pentru apă  $K_f = 1,86$ ).

R. Scăderea teoretică a punctului de congelare a soluției față de solventul pur este dată de relația

$$\Delta t_t = K_c \frac{1000}{M} \cdot \frac{g_s}{g_d} \quad (1)$$

Pentru electroliți relația (1) devine :

$$\Delta t_{exp} = i \cdot \Delta t_t = i K_c \frac{1000}{M} \cdot \frac{g_s}{g_d} = [1 + (n - 1)] K_c \frac{1000}{M} \cdot \frac{g_s}{g_d} \quad (2)$$

Deoarece NaOH disociază în 2 ioni,  $\text{Na}^+$  și  $\text{HO}^-$ ,  $n = 2$ , rezultă :  
 $\alpha = 0,8172$  (81,72%).

3. La  $18^\circ\text{C}$ , soluția apoasă de concentrație  $c_M = 0,05$  moli/l a unei halogenuri de metal alcalino-pământos are o presiune osmotică  $\pi = 2,935$  atm. Să se determine gradul (aparent) de disociație a halogenurii.

R. Halogenurile metalelor alcalino-pămîntoase sînt compuși ionici (electroliți) :

$$\pi = i\pi_t = ic_M RT ; i = \frac{\pi}{c_M RT} = 2,46$$

Prin disocierea halogenurii  $\text{MeCl}_2$  se formează 2 ioni  $\text{Cl}^-$  și 1 ion  $\text{Me}^{2+}$ ,  $n = 3$ .

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1} = \frac{2,46 - 1}{3 - 1} = 0,73 \text{ (73\%)}$$

4. Care este concentrația molară a unei soluții apoase de glucoză, dacă această soluție este izotonică\* cu o soluție  $0,5M$  de clorură de calciu, care are la aceeași temperatură gradul de disociație electrolitică  $\alpha = 65,4\%$  ?

R. P. Bulgaria 1973

R. Presiunea osmotică a soluției de glucoză este :

$$\pi = cRT \quad (1)$$

iar a celei de  $\text{CaCl}_2$  :

$$\pi = ic'RT \quad (2)$$

Din egalitatea expresiilor (1) și (2) se obține

$$\pi = cRT = ic'RT$$

De unde :

$$c = ic' = c'[\alpha(n - 1) + 1] = 2,308 \text{ moli/l (} n = 3 \text{)}$$

\* Cu aceeași presiune osmotică.



5. Într-o soluție cu concentrația  $c$  moli/l, un electrolit  $A_xB_y$  are gradul de disociere  $\alpha$ . Care este numărul total de particule de electrolit din  $V$  cm<sup>3</sup> soluție?

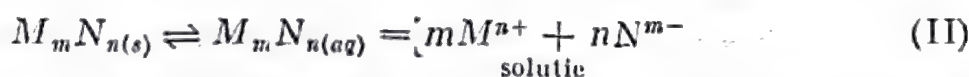
R. Numărul total de particule este :  $cV \cdot 10^{-3} [1 + \alpha(x + y - 1)] \pi$ .

## 5.2. Produsul de solubilitate

La introducerea în apă a unui electrolit  $M_mN_n$ , compusul trece în soluție (se dizolvă) pînă cînd viteza reacției de dizolvare devine egală cu viteza reacției inverse, de precipitare (trecere din soluție în faza solidă). Se stabilește astfel un echilibru între substanța solidă și soluție, soluția numindu-se în acest caz saturată.



Electrolizii greu solubili, avînd soluțiile saturate foarte diluate, pot fi considerați complet disociați în ioni :



Fiind vorba de un echilibru heterogen lichid-solid, constanta de echilibru va depinde numai de concentrațiile din faza lichidă

$$K_{II} = [M^{n+}]^m \cdot [N^{m-}]^n = P_s \quad (1)$$

Expresia (1) este numită produs de solubilitate.

*Relația solubilitate\* — produs de solubilitate.* Într-o soluție saturată de  $M_mN_n$  ( $s$  moli/l) concentrațiile ionilor sînt :  $[M^{n+}] = ms$  ;  $[N^{m-}] = ns$ . Deci :

$$P_s = [M^{n+}]^m [N^{m-}]^n = (ms)^m (ns)^n = m^m \cdot n^n \cdot s^{m+n}$$

de unde :

$$s = \sqrt[m+n]{\frac{P_s}{m^m \cdot n^n}} \quad (2)$$

1. Să se completeze căsuțele goale ale următorului tabel :

	BaSO <sub>4</sub>	MgF <sub>2</sub>	Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	Fe(OH) <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
$P_s$	$1 \cdot 10^{-10}$	$6,3 \cdot 10^{-9}$		$1,6 \cdot 10^{-9}$		
$s$			$6,83 \cdot 10^{-5}$		$2 \cdot 10^{-10}$	$1,56 \cdot 10^{-15}$

\* Concentrația molară a soluției saturate, notată cu  $s$ .

$$\text{R. } P_s = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = s \cdot s = s^2; s = \sqrt{P_s} = 10^{-5}$$

$$P_s = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2 = s(2s)^2 = 4s^3; s = \sqrt[3]{\frac{P_s}{4}} = 1,16 \cdot 10^{-3}$$

$$(\text{Hg}_2\text{I}_2 \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{I}^-) \cdot P_s = 4s^3 = 12,74 \cdot 10^{-13}$$

$$P_s = [\text{Na}^+]^3 \cdot [\text{AlF}_6] = (3s)^3 s = 27s^4; s = \sqrt[4]{\frac{P_s}{27}} = 0,877$$

$$P_s = [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{HO}^-]^3 = s \cdot (3s)^3 = 27s^4 = 4,32 \cdot 10^{-38}$$

$$P_s = [\text{Bi}^{3+}]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]^3 = (2s)^2 (3s)^3 = 108 \cdot s^5 = 9,97 \cdot 10^{-73}$$

2. Sub forma cărei combinații are loc precipitarea cea mai completă a ionului  $\text{Ag}^+$ ? Se dă:

Tabelul 8

Sarea	Produsul de solubilitate, $P_s$
$\text{AgCl}$	$2 \cdot 10^{-10}$
$\text{AgSCN}$	$1 \cdot 10^{-12}$
$\text{AgBr}$	$3 \cdot 10^{-13}$
$\text{AgI}$	$9 \cdot 10^{-17}$
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$	$2 \cdot 10^{-12}$
$\text{AgIO}_3$	$5 \cdot 10^{-8}$
$\text{Ag}_3\text{AsO}_4$	$5 \cdot 10^{-19}$
$\text{Ag}_2\text{S}$	$2 \cdot 10^{-51}$
$\text{Ag}_2\text{SO}_4$	$8 \cdot 10^{-6}$
$\text{Ag}_3\text{PO}_4$	$2 \cdot 10^{-18}$
$\text{Ag}_2\text{CO}_3$	$8 \cdot 10^{-12}$

R. Precipitarea este cu atît mai completă cu cît concentrația ionului  $\text{Ag}^+$  este mai mică în soluție (cu cît  $s$  este mai mic). Nu este însă necesar să calculăm  $s$  pentru fiecare sare, observînd că sărurile sînt de 3 tipuri:  $\text{AgX}$ ,  $\text{Ag}_2\text{X}$  și  $\text{Ag}_3\text{X}$ , este evident că pentru același tip de sare, solubilitatea minimă o va avea sarea cu  $P_s$ -ul cel mai mic:

—  $\text{AgI}$  pentru tipul  $\text{AgX}$ :  $P_s = 9 \cdot 10^{-17}$ ;

$$s = \sqrt[3]{9 \cdot 10^{-17}} = 9,5 \cdot 10^{-6};$$

—  $\text{Ag}_2\text{S}$  pentru tipul  $\text{Ag}_2\text{X}$ :  $P_s = 2 \cdot 10^{-51}$ ;

$$s = \sqrt[3]{\frac{P_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{2 \cdot 10^{-51}}{4}} = 6 \cdot 10^{-18}$$

—  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  pentru tipul  $\text{Ag}_3\text{X}$ :  $P_s = 5 \cdot 10^{-19}$ ;  $s = \sqrt[4]{\frac{P_s}{27}} = 1,17 \cdot 10^{-5}$ .

Precipitarea cea mai completă a  $\text{Ag}^+$  se realizează deci sub formă de  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

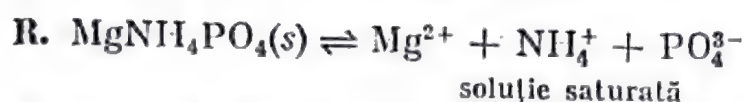
3. Care trebuie să fie concentrația minimă a anionului  $\text{S}^{2-}$  pentru ca să înceapă precipitarea  $\text{ZnS}$  dintr-o soluție  $0,1M$  de ioni  $\text{Zn}^{2+}$ ? Produsul de solubilitate al  $\text{ZnS}$  este:  $P_s = 1,2 \cdot 10^{-23} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$ .

R. S. Cehoslovacă 1977

$$\text{R. } P_s = [\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}]; [\text{S}^{2-}] = \frac{P_s}{[\text{Zn}^{2+}]} = 1,2 \cdot 10^{-24} \text{ moli/l.}$$

(nu s-a ținut seama de hidroliza ionului  $\text{S}^{2-}$ ).

4. Produsul de solubilitate al  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  este  $P_s = 2,5 \cdot 10^{-13}$ . Care este solubilitatea sării?



$$P_s = [\text{Mg}^{2+}][\text{NH}_4^+][\text{PO}_4^{3-}] = s^3; \quad s = \sqrt[3]{P_s} = 6,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l.}$$

5. Produsul de solubilitate al  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  este  $P_s = 1,5 \cdot 10^{-32}$ . Să se calculeze solubilitatea sării și concentrația ionilor  $\text{Pb}^{2+}$  și  $\text{PO}_4^{3-}$  în soluția saturată (mol/l și g/l).

R. Se aplică formula (2), p. 135

$$s = \sqrt[5]{\frac{P_s}{2^2 \cdot 3^3}} = \sqrt[5]{\frac{P_s}{108}} = 1,07 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l} \quad (8,67 \cdot 10^{-4} \text{ g/l})$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = 3s = 3,21 \cdot 10^{-6} \text{ ion-g/l} \quad (1,1 \cdot 10^{-3} \text{ g/l});$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 2s = 2,14 \cdot 10^{-6} \text{ ion-g/l} \quad (2,03 \cdot 10^{-5} \text{ g/l}).$$

6. Să se determine volumul minim de apă necesar pentru a dizolva  $q$  grame electrolit greu solubil  $A_m B_n$ . Se dă : masa moleculară  $M$  și produsul de solubilitate  $P_s$  ale substanței.

R. Volumul minim de apă se utilizează pentru obținerea unei soluții saturate. Solubilitatea compusului fiind  $s = \sqrt[m+n]{\frac{P_s}{m^m \cdot n^n}}$  mol/l, rezultă că într-un litru de soluție saturată vor fi  $s \cdot M$  grame. Prin urmare,  $q$  grame de substanță se vor găsi în  $\frac{q}{s \cdot M}$  litri soluție saturată. Această soluție fiind foarte diluată ( $\rho = 1$ ) rezultă :

$$V_{\text{apă}} \text{ minim} = V_{\text{sol. sat.}}$$

Deci :

$$V_{\text{apă}} \text{ minim} = \frac{q}{s \cdot M} = \frac{q}{M} \sqrt[m+n]{\frac{m^m \cdot n^n}{P_s}}.$$

7. Să se arate dacă se formează precipitat de  $\text{PbCl}_2$  dacă la o soluție 0,3N de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  se adaugă un volum egal de soluție 0,5N de  $\text{KCl}$ . Produsul de solubilitate al  $\text{PbCl}_2$  este  $P_s = 2,3 \cdot 10^{-4}$ .

R. Concentrația molară inițială a  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  este  $c_M = \frac{c_N}{2} = 0,15$ . La amestecarea soluțiilor, volumul se dublează, concentrațiile scad deci de 2 ori :  $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] = 0,075$  ;  $[\text{KCl}] = 0,25$ . Pentru ca să înceapă precipitarea, trebuie ca în soluție concentrația ionului  $\text{Pb}^{2+}$  să fie mai mare sau egală decât concentrația  $\text{Pb}^{2+}$  în soluția saturată :

$$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{sat}} = \frac{P_s}{[\text{Cl}^-]^2} = \frac{2,3 \cdot 10^{-4}}{[\text{KCl}]^2} = \frac{2,3 \cdot 10^{-4}}{(0,25)^2} = 3,68 \cdot 10^{-3}$$

Deci  $[\text{Pb}^{2+}]_{\text{sol}} = [\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] = 0,075 > [\text{Pb}^{2+}]_{\text{sat}}$  (se va forma precipitat).



8. Să se calculeze solubilitatea AgCl: a) în apă; b) într-o soluție  $2 \cdot 10^{-2} M$  de NaCl. Se dă:  $P_s(\text{AgCl}) = 2 \cdot 10^{-10}$ .

R. a)  $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = s = \sqrt{P_s} = 1,41 \cdot 10^{-5}$ .

b) se ține seama de efectul ionului comun. În soluție există ioni  $\text{Cl}^-$  atât din disocierea AgCl cât și a NaCl:

$$[\text{Cl}^-] = s' + 0,02; [\text{Ag}^+] = s' = \frac{P_s}{[\text{Cl}^-]} = \frac{2 \cdot 10^{-10}}{s' + 0,02}$$

$$(s')^2 + 0,02s' - 2 \cdot 10^{-10} = 0; s' \approx 1 \cdot 10^{-8}$$

A avut loc, cum era de așteptat, retrogradarea echilibrului



9. La adăugarea câtorva picături de soluție de acid clorhidric la o soluție saturată de AgCl, soluția se tulbură, dar dacă se adaugă o cantitate mare de soluție de acid clorhidric, soluția devine din nou transparentă. Explicați acest fenomen.

Olimpiadă U.R.S.S.

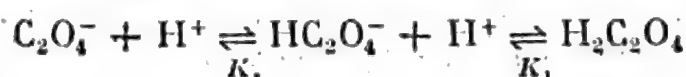
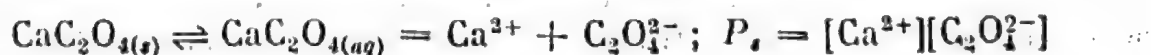
R.  $P_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = \text{const.}$

La adăugarea HCl în soluție, concentrația ionului  $\text{Cl}^-$  crește iar a ionului  $\text{Ag}^+$  trebuie să scadă, conform relației:  $[\text{Ag}^+] = \frac{P_s}{[\text{Cl}^-]}$ . Se mai formează deci o nouă cantitate de precipitate AgCl, producându-se tulburarea soluției. În exces de ioni  $\text{Cl}^-$ , acest precipitat se solubilizează datorită formării complexului  $[\text{AgCl}_2]^-$ .

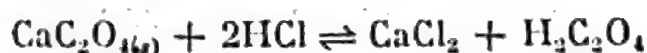
10. Determinați concentrația ionilor de calciu într-o soluție saturată de oxalat de calciu în soluție  $0,1M$  de HCl. Produsul de solubilitate al oxalatului de calciu este  $P_s = 1,78 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$ . Constantele de disociere ale acidului oxalic sînt:  $K_1 = 3,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ ,  $K_2 = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ .

R. S. Cehoslovacă 1977

R. În soluție au loc următoarele disocieri:



Ecuația globală a procesului este:



sau



Constanta de echilibru a procesului (I) este :

$$K_T = \frac{[Ca^{2+}][H_2C_2O_4]}{[H^+]^2} = \frac{[Ca^{2+}] \cdot [C_2O_4^{2-}] \cdot [H_2C_2O_4]}{[H^+]^2 \cdot [C_2O_4^{2-}]} = \frac{P_s}{K_1 \cdot K_2}$$

(echilibru heterogen lichid-solid)

Constanta de disociere totală a  $H_2C_2O_4$  :

$$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons 2H^+ + C_2O_4^{2-} \text{ este } K = \frac{[H^+]^2 \cdot [C_2O_4^{2-}]}{[H_2C_2O_4]} = K_1 K_2.$$

Concentrațiile la echilibru sînt :  $[Ca^{2+}] = [H_2C_2O_4] = x$  ;  $[H^+] = 0,1 - 2x$ .

$$K_T = \frac{x^2}{(0,1 - 2x)^2} = \frac{P_s}{K_1 \cdot K_2}$$

$$\left(4 - \frac{K_1 \cdot K_2}{P_s}\right)x^2 - 0,4x + 0,01 = 0 ; [Ca^{2+}] = x = 3,62 \cdot 10^{-2} \text{ moli/l},$$

11. O soluție apoasă cu pH-ul de 0,523 care conține  $10,36 \text{ mg/cm}^3$   $Pb^{2+}$  și  $2,8 \text{ mg/cm}^3$   $Fe^{2+}$  este tratată pînă la saturare cu hidrogen sulfurat. Din această soluție precipită  $PbS$  și/sau  $FeS$ ? Produsul de solubilitate al  $PbS$  este  $P_s = 1,0 \cdot 10^{-28} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$  iar al  $FeS$  este  $P'_s = 1,0 \cdot 10^{-19} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$ . Constantele de disociație parțiale ale  $H_2S$  sînt :  $K_1 = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  și  $K_2 = 1,3 \cdot 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . O soluție apoasă saturată de  $H_2S$  conține  $3,42 \text{ g/l } H_2S$ .

R. D. Germană 1976

R. Concentrațiile molare în soluție sînt :

$$[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-0,523} = 0,299 ; [Pb^{2+}] = \frac{10,36}{207,2} = 5 \cdot 10^{-2} ;$$

$$[Fe^{2+}] = \frac{2,8}{56} = 5 \cdot 10^{-2} ;$$

$$[H_2S] = \frac{3,42}{34} \approx 0,1 \text{ moli/l}.$$

Pentru a se putea stabili dacă are loc precipitarea cationilor trebuie comparată concentrația lor în soluție cu cea corespunzînd soluției saturate :

$$[Pb^{2+}]_{sat} = \frac{P_s}{[S^{2-}]} ; [Fe^{2+}]_{sat} = \frac{P'_s}{[S^{2-}]}.$$

Concentrația ionului  $S^{2-}$  se determină folosind relațiile (1), ..., (4) din problema 5.1.1.-4.

$$Z = [S^{2-}] = \frac{K_1 K_2 c_M}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2} \approx \frac{K_1 K_2 c_M}{[H^+]^2} = 1,45 \cdot 10^{-20}$$

(deoarece  $K_1$  și  $K_2$  sînt neglijabile față de  $[H^+]$ , iar  $c_M = [H_2S] = 0,1$ )

$$[Pb^{2+}]_{sat} = \frac{P_s}{[S^{2-}]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-28}}{1,45 \cdot 10^{-20}} = 6,89 \cdot 10^{-7} \text{ ion-g/l}$$

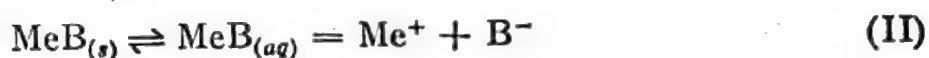
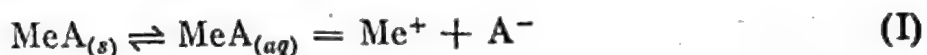
$$[Fe^{2+}]_{sat} = \frac{P'_s}{[S^{2-}]} = \frac{1 \cdot 10^{-19}}{1,45 \cdot 10^{-20}} = 6,89 \cdot 10^{-2} \text{ ion-g/l.}$$

Deci :  $[Pb^{2+}] > [Pb^{2+}]_{sat}$ , va precipita  $PbS$  ;  
 $[Fe^{2+}] < [Fe^{2+}]_{sat}$ , nu va precipita  $FeS$ .

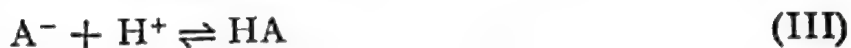
12. Două săruri greu solubile în apă ale unor acizi organici HA și HB cu un metal monovalent Me formează o soluție saturată într-un sistem tampon cu un pH cunoscut. Să se stabilească ecuația cu care se calculează concentrația totală a metalului monovalent, considerînd cunoscute produsele de solubilitate ale celor două săruri  $P_{s,A}$  și  $P_{s,B}$ , precum și constantele de disociație  $K_A$  și  $K_B$  ale acizilor.

Olimpiada Internațională de Chimie 1977

R. În soluție au loc simultan echilibrele :



În prezența ionilor  $H^+$  au loc procesele :



Din echilibrul (I) se formează  $x$  moli/l  $Me^+$  și  $x$  moli/l  $A^-$ , iar din (II),  $y$  moli/l  $Me^+$  și  $y$  moli/l  $B^-$ . În procesul (III) se consumă numai  $z$  moli/l  $A^-$ , iar în procesul (IV) se consumă  $v$  moli/l  $B^-$ . La echilibru concentrațiile vor fi deci :

$$[Me^+] = x + y ; [A^-] = x - z ; [B^-] = y - v ; [HA] = z ;$$

$$[HB] = v ;$$

$[H^+]_f = [H^+]_i - z - v$  ; deoarece există un sistem tampon, de pH constant, rezultă  $[H^+]_f \approx [H^+]_i = 10^{-pH}$ .

$$P_{s,A} = [Me^+] \cdot [A^-] = (x + y)(x - z) \quad (1)$$

$$P_{s,B} = [Me^+] \cdot [B^-] = (x + y)(y - v) \quad (2)$$

$$K_A = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+](x - z)}{z} \quad (3)$$

$$K_B = \frac{[H^+](y - v)}{v} \quad (4)$$



Din (3) și (4) se obține  $z = \frac{x}{\frac{K_A}{[H^+]} + 1}$ ;  $v = \frac{y}{\frac{K_B}{[H^+]} + 1}$ , care se introduc

în (1) respectiv (2):

$$P_{s_A} = x(x+y) \left( 1 - \frac{1}{\frac{K_A}{[H^+]} + 1} \right); \quad P_{s_B} = y(x+y) \left( 1 - \frac{1}{\frac{K_B}{[H^+]} + 1} \right)$$

$$x = \frac{P_{s_A} \left( \frac{[H^+]}{K_A} + 1 \right)}{x+y}; \quad y = \frac{P_{s_B} \left( \frac{[H^+]}{K_B} + 1 \right)}{x+y}$$

Din ultimele relații se obține:

$$[Me^+] = x + y = \sqrt{P_{s_A} \left( \frac{10^{-pH}}{K_A} + 1 \right) + P_{s_B} \left( \frac{10^{-pH}}{K_B} + 1 \right)}$$

### 5.3. Reacții de oxido-reducere

1. Care este numărul de oxidare a sulfului în compuși următori:  $H_2S$ ;  $H_2S_2O_3$ ;  $H_2S_2O_4$ ;  $H_2SO_3$ ;  $H_2S_2O_5$ ;  $H_2S_2O_8$ ?

R. Se consideră că în acești compuși există întotdeauna, formal,  $H^+$  și  $O^{2-}$ . Formula generală a compușilor este  $H_2S_aO_b$  ( $a$  — număr natural,  $a \in \mathbb{N}$ ,  $b = 0, 1, 2, \dots$ ,  $b \in \mathbb{N}^*$ ). Fie  $x$  — numărul de oxidare al sulfului într-un asemenea compus. Moleculele respective fiind neutre, rezultă că suma sarcinilor pozitive este egală cu suma sarcinilor negative.

Sarcini negative:  $2b(O^{2-})$

Sarcini pozitive:  $2(H^+) + ax(S^{x+})$ ,  $2 + ax$

Din egalitatea  $2b = 2 + ax$ , rezultă  $x = 2 \cdot \frac{b-1}{a}$ .

De exemplu, pentru  $H_2S_2O_4$  ( $a = 2$ ,  $b = 4$ );  $x = 2 \cdot \frac{4-1}{2} = 3$ . Numărul de oxidare a sulfului în acest compus este  $+3(S^{3+})$  etc.

*Observație.* Nu se ia în considerare faptul că unii din compuși sînt derivați ai apei oxigenate, ce conțin deci gruparea peroxi  $-O-O-$ .

2. Stabiliți starea (numărul) de oxidare a fiecărui element din următorii compuși:  $NH_3$ ,  $N_2H_4$ ,  $NH_2OH$ ,  $(NH_4)_2CO_3$ ,  $NH_4NO_3$ ,  $H_3PO_2$ ,  $H_3PO_3$ ,  $H_3PO_4$ .

Olimpiadă 1971

3. Să se determine numărul de oxidare al elementelor din următorii compuși :  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ ,  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{MnO}_3$ ,  $\text{FeS}_2$ .

Olimpiadă 1972

4. În ce compus oxigenul prezintă numărul de oxidare  $+2$ ?

R. Oxigenul a suferit în această reacție transformarea :  $\text{O}^{0-2e^-} \rightarrow \text{O}^{2+}$ . Deci oxigenul s-a oxidat (joacă rol de reducător). Acest fapt s-ar putea întâmpla numai în prezența unui element mai electronegativ decât el, anume a fluorului. Compusul este  $\text{OF}_2$ , difluorura de oxigen.

5. Cunoscând numerele de oxidare ale elementelor componente  $\text{K}(+1)$ ,  $\text{O}(2-)$ ,  $\text{Cr}(+6)$ , stabiliți cea mai simplă formulă a substanței ce conține potasiu, oxigen și crom.

R. Fie  $\text{K}_x\text{Cr}_y\text{O}_z$  ( $x, y, z \in \mathbb{N}$ ) formula substanței. Sarcini negative :  $2z$ ; sarcini pozitive :  $x + 6y$ . Din egalitatea sarcinilor de semn contrar rezultă :

$$x + 6y = 2z \quad (1)$$

De unde relația :

$$z = 3y + \frac{x}{2} \quad (1')$$

Pentru ca  $z$  să fie natural (întreg și pozitiv) se impune ca  $x$  să fie un număr par :  $x = 2n$ ,  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Se alege cel mai mic număr par  $x = 2$  și se obține :

$$z = 3y + 1. \quad (2)$$

Cele mai mici numere naturale ce satisfac ecuația (2) sînt  $y = 1$  și  $z = 4$ . Cea mai simplă formulă a compusului este deci  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (pentru  $y = 2$  ar rezulta  $z = 7$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ).

6. Deduceți formula substanței organice cu masa moleculară minimă, în care carbonul are numărul de oxidare zero.

R. Evident, nu poate fi un compus binar (pentru neutralitate electrică ar trebui ca numărul de oxidare al celuilalt element să fie tot zero, imposibil) ci, în cazul cel mai simplu, de unul ternar. Fie  $\text{C}_x\text{A}_y\text{B}_z$  formula substanței ( $x, y, z \in \mathbb{N}$ ),  $a$  și  $b$  numerele de oxidare ale elementelor A și respectiv B în acest compus. Substanța fiind neutră electric, se poate scrie :

$$0 \cdot x + a \cdot y + b \cdot z = 0$$

$$y = -\frac{b}{a} z \quad (1)$$

Deoarece  $y \in \mathbb{N}$ , este obligatorie una din condițiile :

$$b \text{ divizibil cu } a, \text{ sau altfel scris} \quad (2)$$

$$b \equiv 0 \pmod{a}; \quad z \equiv 0 \pmod{a} \quad (2')$$

Atomii A și B trebuie să satureze cele 4 covalențe ale atomului de carbon. Rezultă relația :

$$|a| \cdot y + |b| \cdot z = 4 \cdot x \quad (3)$$

în care  $|a|$  și  $|b|$  sînt valențele (numere pozitive întregi) atomilor A și B. Masă moleculară a compusului trebuie să fie minimă :

$$12x + yM_A + zM_B = \text{minim} \quad (4)$$

Formula cea mai simplă se obține cînd compusul conține un singur atom de carbon,  $x = 1$ . Evident, unul dintre elementele A și B trebuie să fie hidrogenul, elementul organogen cu masa atomică minimă. A = hidrogenul,  $a = +1$ . Urmează să determinăm pe B dintre elementele ușoare care verifică relațiile (1), (2) sau (2') și (3). Consultînd sistemul periodic, se alege B = oxigenul. Din (1) și (3) rezultă ( $a = +1$ ,  $b = -2$ ,  $|a| = +1$ ,  $|b| = +2$ ) :

$$\begin{aligned} y - 2z &= 0 \\ y + 2z &= 4 \end{aligned} \quad y = 2; z = 1$$

Formula căutată este  $\text{CH}_2\text{O}$  (aldehida formică).

7. Analiza unei substanțe necunoscute a dat următoarele rezultate : 2,90% N ; 5,81% H ; 66,40% O ; 13,28% S și încă un element Q. Determinați acest element și formula substanței.

R. P. Bulgaria 1973

R. Fie Q elementul necunoscut cu masa atomică A. Substanța conține :

$$100 - (2,90 + 5,81 + 66,40 + 13,28) = 11,61\% \text{ Q}$$

Fie  $\text{Q}_x\text{N}_y\text{H}_z\text{O}_u\text{S}_v$  ( $x, y, z, u, v \in \mathbb{N}$ ) formula substanței. Se poate scrie :

$$\frac{Ax}{11,61} = \frac{14y}{2,90} = \frac{z}{5,81} = \frac{16u}{66,40} = \frac{32v}{13,28}$$

Se face arbitrar  $y = 1$ , rezultînd  $z = 28$ ,  $u = 20$ ,  $v = 2$ . În ipoteza că substanța conține un singur atom de azot, adică la  $y = 1$  corespunde o valoare întreagă pentru  $x$ , rezultă :

$$A = \frac{14 \cdot 11,61}{2,90x} \approx \frac{56}{x}$$

$$x = 1, A = 56 \text{ (Q = Fe)}$$



$$x = 2, A = 28 (\mathcal{R} = \text{Si})$$

$$x = 3, A = 19 (\mathcal{R} = \text{F})$$

$$x = 4, A = 14 (\mathcal{R} = \text{N})$$

$$x = 5, A \approx 11 (\mathcal{R} = \text{B})$$

Se exclude evident cazul  $\mathcal{R} = \text{N}$  (azotul fusese determinat prin analiza inițială). Suma numerelor de oxidare ale elementelor trebuie să fie zero :

$$xn_{\mathcal{R}} + n_{\text{N}} + 28n_{\text{H}} + 20n_{\text{O}} + 2n_{\text{S}} = 0 \quad (1)$$

Hidrogenul și oxigenul au numerele de oxidare constante  $+1$ , respectiv  $-2$ . Azotul poate avea  $n_{\text{N}} = -3$  ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$ ),  $n_{\text{N}} = +3$  ( $\text{NO}_2^-$  etc.),  $n_{\text{N}} = +5$  ( $\text{NO}_3^-$  etc.). Sulful poate avea  $n_{\text{S}} = -2$  ( $\text{S}^{2-}$ ),  $n_{\text{S}} = +4$  ( $\text{SO}_3^{2-}$ ),  $n_{\text{S}} = +6$  ( $\text{SO}_4^{2-}$ ).

Făcînd abstracție de elementul  $\mathcal{R}$  și ținînd seama de diversele modalități de combinate a numerelor de oxidare, sarcina formală a restului moleculei este :

$$\text{a) } n_{\text{N}} + 28n_{\text{H}} + 20n_{\text{O}} + 2n_{\text{S}} = -3 + 28 - 40 - 4 = -19$$

$$\text{b) } -3 + 28 - 40 + 8 = -7$$

$$\text{c) } -3 + 20 - 40 + 12 = -11$$

$$\text{d) } +3 + 28 - 40 + 8 = -13$$

$$\text{e) } +3 + 28 - 40 + 12 = -1$$

$$\text{f) } +3 + 28 - 40 + 12 = +3$$

$$\text{g) } +5 + 28 - 40 - 4 = -11$$

$$\text{h) } +5 + 28 - 40 + 8 = +1$$

$$\text{i) } +5 + 28 - 40 + 12 = +15$$

Numerele de oxidare uzuale ale elementelor  $\mathcal{R}$  posibile sînt :

$$n_{\text{Fe}} = +2 \text{ sau } +3; n_{\text{Si}} = +4; n_{\text{F}} = -1; n_{\text{B}} = +3.$$

Verifică ecuația (1) fierul ( $n_{\text{Fe}} = +3$ ) pentru cazul c) și fluorul pentru cazul f). Deoarece f) nu corespunde unei substanțe reale mai rămîne cazul c) :

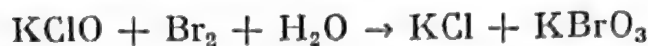


8. Să se discute următoarele procese redox :



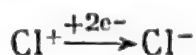
Olimpiadă 1970

R. (I). a) se stabilesc substanțele care rezultă din reacție :



b) elementele care participă la reacția redox (care își modifică numerele de oxidare) sînt clorul și bromul ;

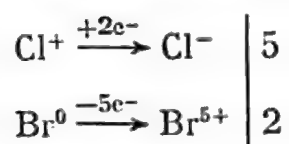
c) se scrie prima reacție ionică parțială :



Este o reacție de acceptare de electroni (de reducere).  $\text{Cl}^{+}$  este deci oxidant iar  $\text{Cl}^{-}$  este reducătorul conjugat ;

d) reacția  $\text{Br}^0 \xrightarrow{-5e^{-}} \text{Br}^{5+}$  este o reacție de oxidare.  $\text{Br}^0$  joacă rol de reducător, iar  $\text{Br}^{5+}$  este oxidantul conjugat ;

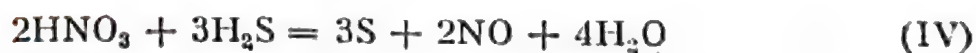
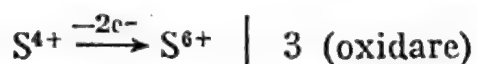
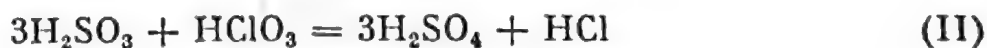
e) se echilibrează reacțiile ionice parțiale : numărul de electroni cedați trebuie să fie egal cu al electronilor acceptați. Se înmulțește ecuația parțială (I).c cu 5, iar ecuația (I).d cu 2 :



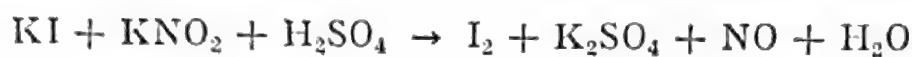
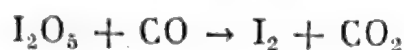
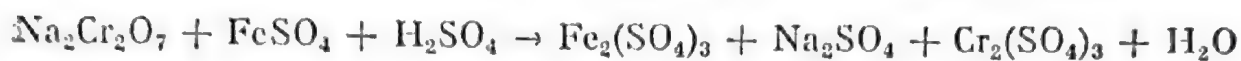
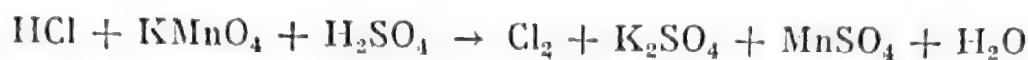
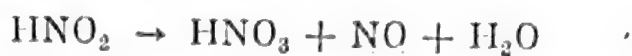
f) ecuația ionic-echilibrată este



g) se calculează apoi coeficienții substanțelor care nu iau parte la schimbul electronic (apa). Se obține ecuația molecular-echilibrată :

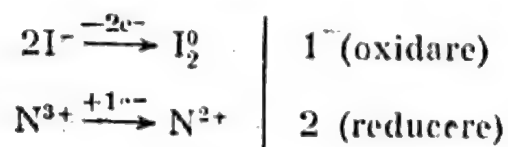
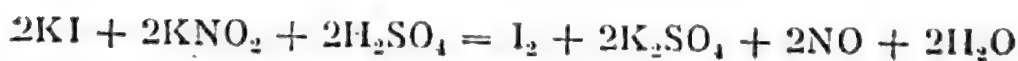
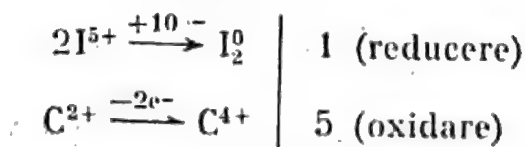
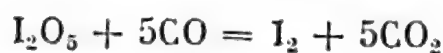
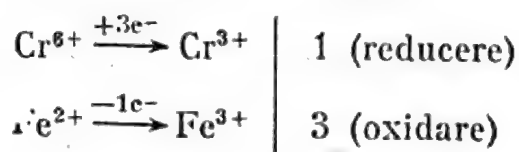
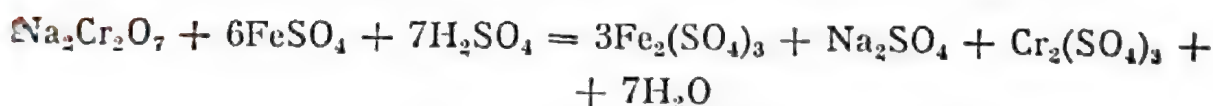
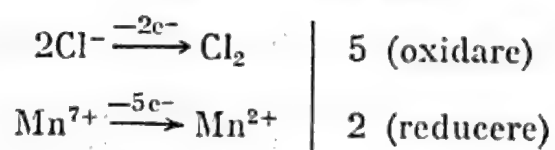
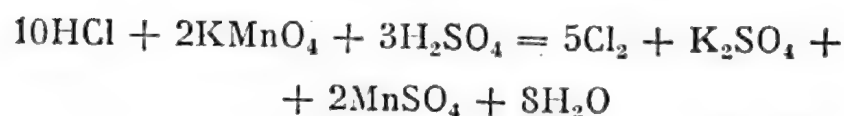
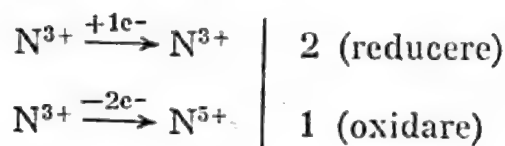


9. Să se scrie ecuațiile reacțiilor ale căror scheme sînt date mai jos, arătîndu-se mecanismul lor :



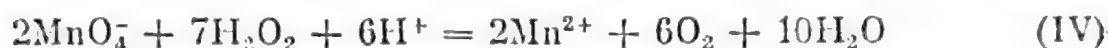
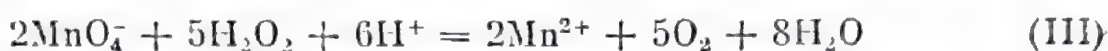
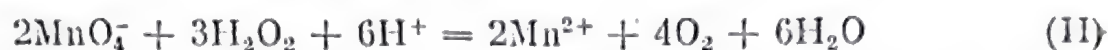
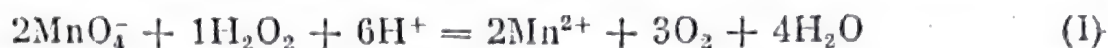
Olimpiadă 1975

R.  $3\text{HNO}_2 = \text{HNO}_3 + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$  (reacție autoredox)



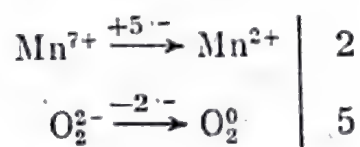
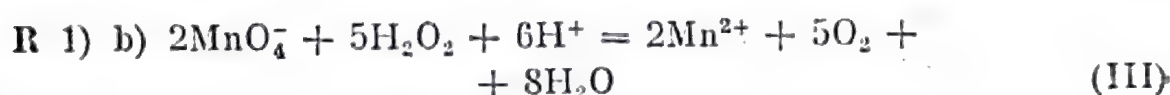


10. Într-un mediu acid se produce reacția dintre ionii de permanganat și peroxidul de hidrogen. În timpul reacției se degajă oxigen și se formează o sare de mangan divalent :



Se cere : 1) în cele patru ecuații ale reacțiilor chimice proporțiile posibile ale substanțelor care participă la cele patru reacții sînt exprimate corect în : a) toate aceste ecuații ; b) unele din aceste ecuații ; c) nici una din aceste ecuații. Indicați răspunsul corect și explicați alegerea voastră. 2) care din reactivi este reducător și care oxidant ? 3) ce masă de  $\text{KMnO}_4$  este necesară pentru a se degaja  $112 \text{ cm}^3$  de oxigen (condiții normale) din peroxidul de hidrogen în mediu acid ?

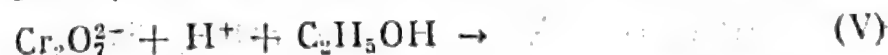
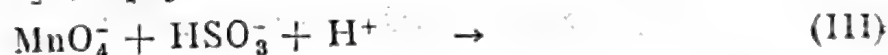
Olimpiada Internațională de Chimie 1977



2)  $\text{MnO}_4^-$  are rol de oxidant,  $\text{H}_2\text{O}_2$  are rol de reducător ;

3) 3,16 g permanganat.

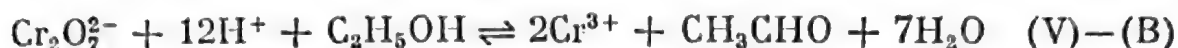
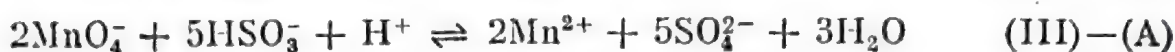
11. Completați partea din dreapta a următoarelor ecuații, care prezintă procese chimice ce au loc în soluții apoase cu schimbare de culoare. Stabiliți și coeficienții ecuațiilor :



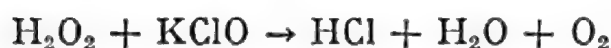
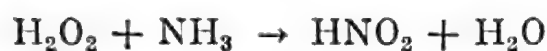
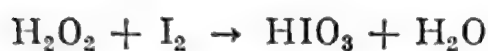
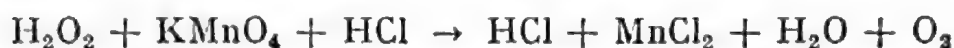
Modificările de culoare ce se petrec în timpul acestor reacții le vom nota cu litere de la A la E : A) violet  $\rightarrow$  incolor ; B) oranj  $\rightarrow$  verde ; C) galben  $\rightarrow$  oranj ; D) maron  $\rightarrow$  incolor ; E) incolor  $\rightarrow$  roșu.

Adăugați lângă numerele (I), ..., (V) care numerotează reacțiile, litere de la A la E corespunzătoare schimbării de culoare ce se produce.

R. S. Cehoslovacă 1977



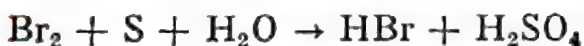
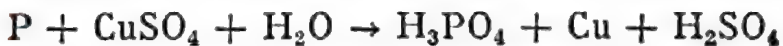
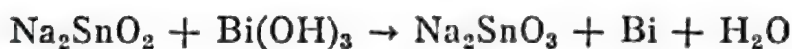
12. Se dă următorul șir de reacții :



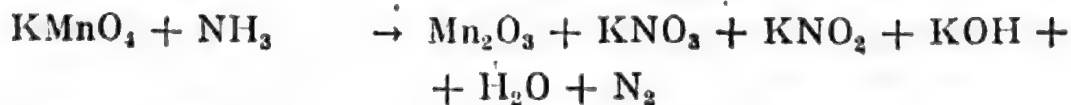
Să se arate în care din reacțiile de mai sus apa oxigenată are acțiune oxidantă și în care acțiune reducătoare. Să se stabilească coeficienții ecuațiilor prin metoda redox.

Olimpiadă 1974

13. Să se analizeze procesele redox :



14. Să se analizeze procesele redox :



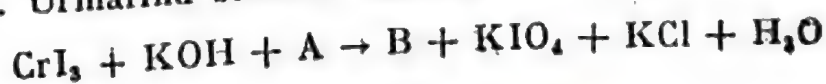
15. Să se analizeze următoarele procese redox :

- a)  $\text{NH}_3 + \text{Br}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{N}_2 + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{O}$   
 $\text{NH}_4\text{OH} + \text{KMnO}_4 \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{K}_2\text{MnO}_3 + \text{H}_2\text{MnO}_3 + \text{H}_2\text{O}$   
 $\text{Co}_2\text{O}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{CoCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
 $\text{CoS} + \text{HCl} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{CoCl}_2 + \text{NO} + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$   
 $\text{NaVO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HVO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- b)  $\text{NiS} + \text{HCl} + \text{KClO}_3 \rightarrow \text{NiCl}_2 + \text{KCl} + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$   
 $\text{NH}_3 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{MnO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$   
 $\text{H}_2\text{MnO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{CrO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- c)  $\text{Sn} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SnO}_3 + \text{NO}$   
 $\text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{FeCl}_3 \rightarrow \text{BiCl}_3 + \text{FeCl}_2 + \text{S}$   
 $\text{AsCl}_3 + \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{As}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HCl}$   
 $\text{Sb}_2\text{O}_5 + \text{HI} \rightarrow \text{SbI}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
 $\text{AsH}_3 + \text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{Ag}$
- d)  $\text{SnCl}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{SnCl}_4 + \text{SnO}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$   
 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_2 \rightarrow \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{NaCN} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaSCN}$   
 $\text{HNO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$   
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6$

16. Să se calculeze coeficienții următoarelor ecuații chimice :

- a)  $\text{NO}_3^- + \text{HO}^- + \text{Zn} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{ZnO}_2^{2-}$   
 $\text{Bi}^{3+} + \text{HSnO}_2^{2-} + \text{HO}^- \rightarrow \text{Bi} + \text{HSnO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$   
 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{SO}_2 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$   
 $\text{IO}_3^- + \text{I}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
 $\text{IO}_4^- + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_4^- + \text{IO}_3^- + \text{H}^+$
- b)  $\text{Cr}^{3+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$   
 $\text{Cr}^{3+} + \text{NaBiO}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{Bi}^{3+} + \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$   
 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{PbO}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$   
 $\text{Sn}^{2+} + \text{Cl}^- + \text{BrO}_3^- + \text{HCl} \rightarrow [\text{SnCl}_6]^{2-} + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$   
 $[\text{SnCl}_6]^{2-} + \text{Zn} + \text{H}^+ \rightarrow \text{SnH}_4 + \text{Zn}^{2+} + \text{Cl}^-$   
 $\text{WO}_2 + \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{WO}_3 + \text{Cu}^+ + \text{H}^+$   
 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$

17. Prin tratarea unei soluții de iodură de crom (III) cu hidroxid de potasiu și barbotarea unui gaz A, soluția își modifică culoarea devenind galbenă. Urmărind schema reacției :





Se cere :

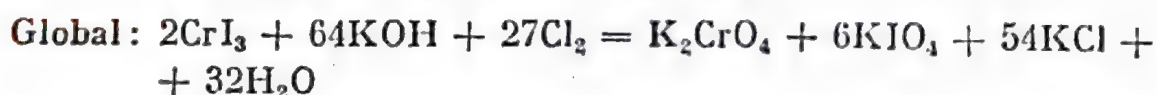
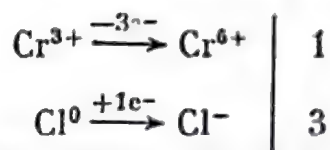
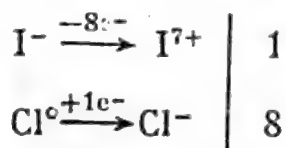
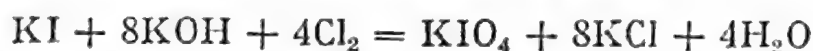
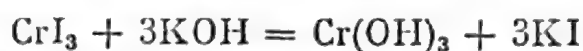
a) explicarea schimbării de culoare a soluției și formula substanțelor A și B ;

b) stabilirea coeficienților ecuației chimice.

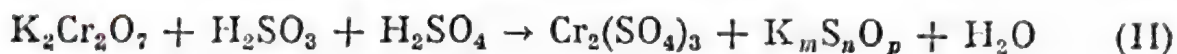
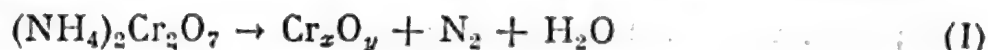
R. S. România 1974

R. a) deoarece în membrul drept apar atomi de clor (în KCl) rezultă că gazul A conține Cl în moleculă. Atomii de crom trebuie să se regăsească și în membrul drept al ecuației (în B), care conține ionul  $\text{CrO}_4^{2-}$  (culoare galbenă). Gazul A este un oxidant puternic, ce oxidează  $\text{I}^-$  la  $\text{IO}_4^-$  și  $\text{Cr}^{3+}$  la  $\text{Cr}^{6+}$ . Deci  $\text{A} = \text{Cl}_2$ , iar  $\text{B} = \text{K}_2\text{CrO}_4$ .

b) pentru simplificare se descompune procesul în reacții parțiale :



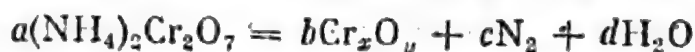
18. Se consideră reacțiile exprimate prin ecuațiile următoare :



Să se arate : 1) că din reacția (I) poate rezulta un singur oxid al cromului și să i se stabilească formula ; 2) ce relație trebuie să existe între  $m$ ,  $n$  și  $p$  în compusul  $\text{K}_m\text{S}_n\text{O}_p$ . Să se arate care este acesta din următoarele substanțe :  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6$ ,  $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_3$  ; 3) presupunând că din reacția (I) ar rezulta un oxid al azotului în loc de azot, să se arate dacă o asemenea transformare ar fi posibilă.

R. S. România 1974

R. 1) se calculează coeficienții ecuației (I) prin metoda algebrică :



$$\text{N} : 2a = 2c ; \text{H} : 8a = 2d ; \text{Cr} : 2a = bx ; \text{O} : 7a = by + d.$$

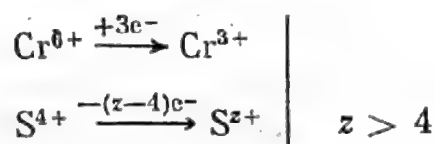
Se introduce în ultima egalitate valorile lui  $d$  și  $b$  și se obține :

$$7a = \frac{2a}{x} y + 4a; \quad 3x = 2y \quad (1)$$

Dintre oxizii cromului ( $\text{CrO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{CrO}_3$ ) numai  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  verifică ecuația (1):



2) din conservarea numărului de electroni rezultă că atunci când un element se oxidează altul în mod necesar se va reduce. Deoarece  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  are caracter oxidant,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  va fi oxidat, numărul de oxidare al sulfului crescând de la  $+4$  la  $+z$ .



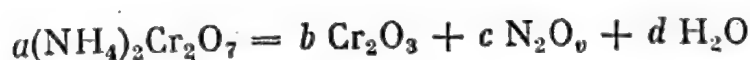
Dintre sărurile de potasiu date, numai în  $\text{K}_2\text{SO}_4$  sulful are un număr de oxidare mai mare decât 4 ( $+6$ ). Formula lui  $\text{K}_m\text{S}_n\text{O}_p$  este  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , iar ecuația reacției (II) este :



Fie  $z+$  numărul de oxidare al sulfului în  $\text{K}_m\text{S}_n\text{O}_p$ . Din egalitatea sarcinilor formale negative și pozitive rezultă relația :

$$m + nz = 2p$$

3) în cazul obținerii unui oxid de azot cu formula  $\text{N}_2\text{O}_v$ , reacția (I) devine :



$$\begin{aligned} \text{N} : 2a = 2c; \quad \text{H} : 8a = 2d; \quad \text{Cr} : 2a = 2b; \quad \text{O} : 7a = 3b + cv + \\ + d = 3a + cv + 4a \end{aligned}$$

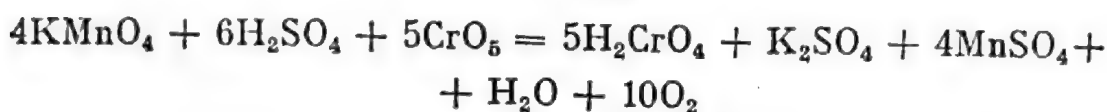
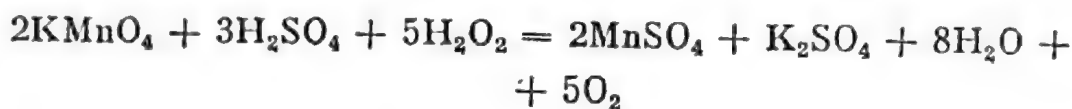
Rezultă :  $cv = 0$

Este evident că deoarece în reacție intră N, trebuie să și iasă, deci  $c \neq 0$ . Prin urmare  $v = 0$  iar formula „oxidului“  $\text{N}_2\text{O}_0$  este  $\text{N}_2$ . Din reacție nu pot rezulta oxizi de azot.

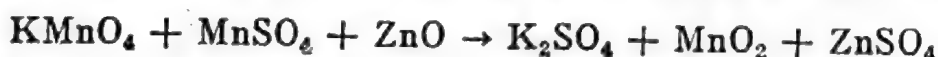
19. În reacția dintre 300 mg permanganat de potasiu și o soluție a unui agent reducător se formează 151,9 mg dintr-un compus gazos care ocupă în condiții normale un volum de 106,3 cm<sup>3</sup>. Stabiliți ecuația reacției (nu se ia în considerare solubilitatea gazului în apă).

R. D. Germană 1976

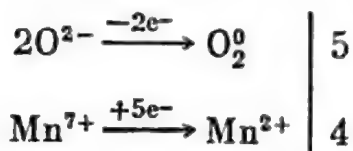
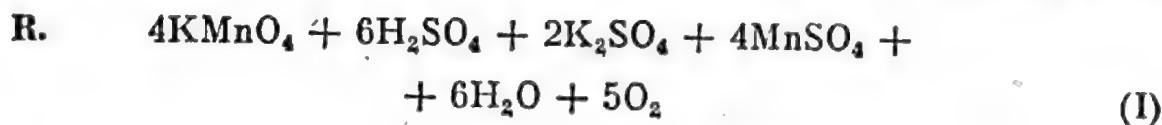
R. Masa moleculară a compusului gazos este :  $M = 22,4 \cdot \rho^0 = 22,4 \cdot \frac{151,9}{106,3} = 32$  (oxigen). Din  $\frac{300 \cdot 10^{-3}}{158} = 1,898 \cdot 10^{-3}$  moli  $\text{KMnO}_4$  se obțin  $\frac{151,9 \cdot 10^{-3}}{32} = 4,75 \cdot 10^{-3}$  moli  $\text{O}_2$ . Trebuie deci găsită o reacție de obținere a oxigenului din  $\text{KMnO}_4$  în care raportul coeficienților stoichiometrice să fie  $\text{O}_2 : \text{KMnO}_4 = 4,75 \cdot 10^{-3} : 1,898 \cdot 10^{-3} = 2,5$ . Pot fi de exemplu reacțiile :



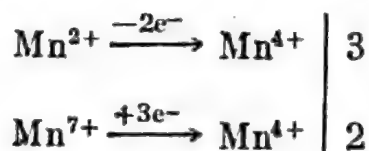
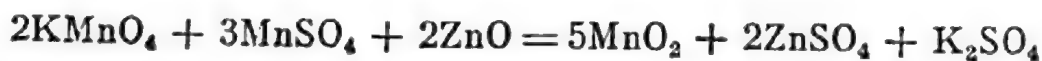
20. Concentrația unei soluții de  $\text{KMnO}_4$  este 0,15N în mediu foarte acid. Care este molaritatea și normalitatea aceleiași soluții când se folosește  $\text{KMnO}_4$  pentru a oxida ionul  $\text{Mn}^{2+}$ , după ecuația următoare :



R. P. Ungară 1975



$\text{Mn}^{7+}$  primește în reacția (I) 5 electroni, deci  $E_{\text{KMnO}_4} = \frac{M}{5} = \frac{158}{5}$ . Rezultă că molaritatea soluției, (care evident nu se modifică) în mediu acid este  $c_M = \frac{0,15}{5} = 0,03$  moli/l.



Deci normalitatea este în acest caz  $c_N = 3c_M = 0,09$  vali/l.

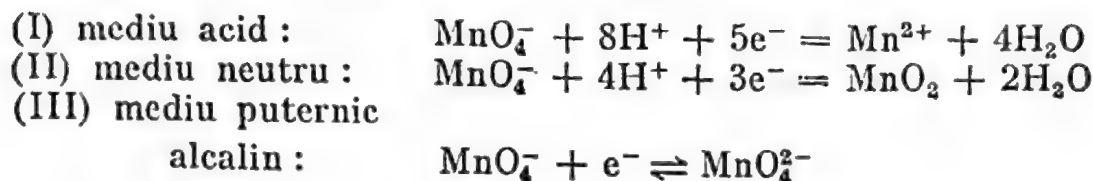
21. În trei eprubete se toarnă soluția uneia și aceleiași substanțe posedind proprietăți oxidante. În toate trei eprubetele s-a adăugat soluția unui al doilea compus avînd proprietăți de reducător. Într-o



eprubetă s-a adăugat o soluție de acid, în alta o soluție de bază. Se schimbă culoarea soluțiilor din cele trei eprubete? Analizați variantele posibile de răspuns și motivați răspunsul, ilustrându-l cu ecuațiile reacțiilor posibile.

Olimpiadă U.R.S.S.

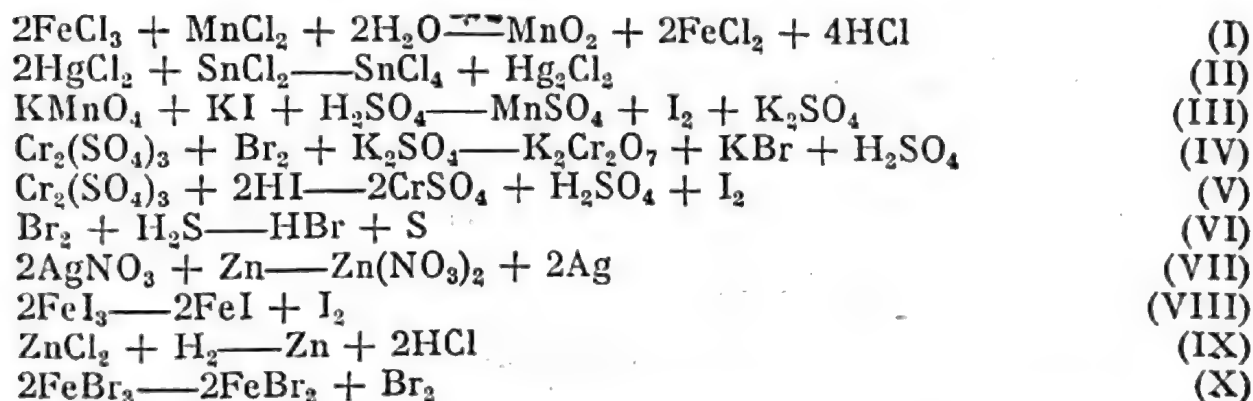
R. Oxidantul poate să fie de exemplu  $\text{KMnO}_4$  care dă cu un reductor oarecare reacțiile :



Culoarea inițială a soluției, violet, se decolorează în primul caz la incolor, în al doilea caz devine brună, iar în al treilea caz devine verde.

22. În conformitate cu valorile descrescătoare ale potențialelor de electrozi date mai jos :  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} > \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+} > \text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+} > \text{Br}_2/\text{Br}^- > \text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+} > \text{Ag}^+/\text{Ag} > \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} > \text{I}_2/\text{I}^- > \text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+} > \text{S}/\text{H}_2\text{S} > \text{H}^+/\text{H}_2 > \text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+} > \text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ .

hotăriți care din procesele redox următoare au loc de la stînga la dreapta și care de la dreapta la stînga :



Direcția proceselor spontane o indicați prin săgeți în sensul corect : de la stînga la dreapta  $\rightarrow$ , de la dreapta la stînga  $\leftarrow$ .

R. S. Cehoslovacă 1977

R. Pentru ca un proces să decurgă spontan, trebuie ca entalpia liberă Gibbs, să verifice condiția

$$\Delta G = G_{\text{final}} - G_{\text{initial}} \leq 0$$

Reacțiile redox sînt însoțite de transfer de electroni (de la reductor la oxidant). Dacă acești electroni ar fi dirijați printr-un conductor metalic, ar lua naștere între punctele de contact ale conductorului cu

oxidantul și respectiv reducătorul o diferență de potențial  $\varepsilon$ , numit potențial redox. În cazul reacțiilor redox se aplică relația Thomsen:  $G = -nF\varepsilon$  ( $n$  fiind numărul electronilor transferați). Condiția ca un sistem redox să decurgă spontan este:  $\Delta G \leq 0$ , de unde:

$$\varepsilon_{ox} - \varepsilon_{red} \geq 0$$

Diferența  $\varepsilon_{ox} - \varepsilon_{red}$  trebuie să fie de aproximativ 0,2–0,4 V pentru un fenomen spontan și ireversibil. Din șirul potențialelor date rezultă de exemplu  $\varepsilon_{MnO_4^-/Mn^{2+}} - \varepsilon_{I^-/I_2} > 0$ , reacția (III) decurge spre dreapta etc.  $\rightarrow$  (II), (III), (V), (VI), (VII), (VIII);  $\leftarrow$  (I), (IV), (IX), (X).

23. Pe baza următoarelor trei reacții:

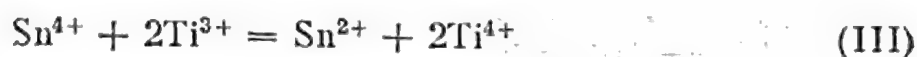
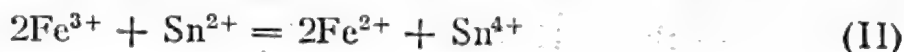
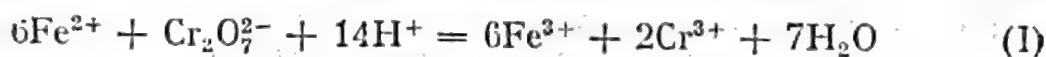
- (I) — oxidarea ionilor  $Fe^{2+}$  cu dicromat;
- (II) — reducerea ionilor  $Fe^{3+}$  cu ioni  $Sn^{2+}$ ;
- (III) — reducerea ionilor  $Sn^{4+}$  cu ioni  $Ti^{3+}$ ;

să se indice altele trei asemănătoare. Să se stabilească care dintre următoarele reacții au loc spontan și să se indice ecuațiile acestor reacții:

- (IV) —  $Ti^{3+}$  sau  $Ti^{4+}$  cu  $Cr^{3+}$  sau ioni dicromat;
- (V) —  $Sn^{2+}$  sau  $Sn^{4+}$  cu  $Cr^{3+}$  sau ioni dicromat;
- (VI) —  $Ti^{3+}$  sau  $Ti^{4+}$  cu  $Fe^{2+}$  sau  $Fe^{3+}$ .

R. D. Germană 1976

R. Din ecuațiile spontane următoare:



rezultă, din condiția  $\Delta G \leq 0$ , pentru fiecare reacție:

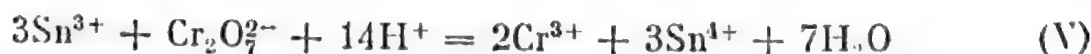
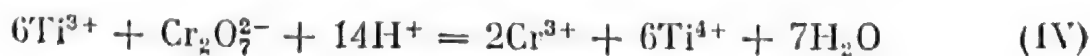
$$(I): \varepsilon_{Fe^{2+}/Fe^{3+}} < \varepsilon_{Cr^{3+}/Cr^{6+}}; (II): \varepsilon_{Fe^{2+}/Fe^{3+}} > \varepsilon_{Sn^{2+}/Sn^{4+}};$$

$$(III): \varepsilon_{Sn^{2+}/Sn^{4+}} > \varepsilon_{Ti^{3+}/Ti^{4+}},$$

sau

$$\varepsilon_{Cr^{3+}/Cr^{6+}} > \varepsilon_{Fe^{2+}/Fe^{3+}} > \varepsilon_{Sn^{2+}/Sn^{4+}} > \varepsilon_{Ti^{3+}/Ti^{4+}}.$$

Ținând seama de aceste valori descrescătoare ale potențialelor redox, se pot prevedea următoarele reacții spontane:



## 5.4. Electroliza. Pile electrice

1. La rafinarea electrolitică a cuprului se depun 224 g cupru în 4 ore, la o intensitate a curentului de 50 A. Calculați randamentul curentului.

R. D. Germană 1976

$$R. \eta = \frac{\text{masa de Cu obținută practic}}{\text{masa de Cu ce-ar rezulta teoretic}} \cdot 100 = \frac{m_p}{\frac{A}{n} \cdot \frac{1}{\mathcal{F}} \cdot It} \cdot 100 = 94,48 \%$$

2. La electroliza unei soluții de clorură de fier la o intensitate de 4 A și un randament de 80 %, se depun în 2 ore 4,45 g fier. Care este starea de oxidare a fierului în soluția respectivă ?

R. D. Germană 1976

$$R. \eta = \frac{m_p}{m_t} \cdot 100 = \frac{m_p}{\frac{A}{n} \cdot \frac{1}{\mathcal{F}} \cdot It} \cdot 100$$

De unde :

$$n = \frac{AIt\eta}{100m_p\mathcal{F}} = 3 (\text{Fe}^{3+}).$$

3. Într-o celulă electrolitică se face separarea fierului dintr-o soluție de  $\text{FeCl}_2$  la un curent constant de 3 A. Cît timp trebuie menținută electroliza pentru a obține o depunere catodică de 10 g ? Cît timp este necesar pentru a depune 10 g Fe la același curent, dacă se folosește ca electrolit  $\text{FeCl}_3$  ? Explicați rezultatele obținute. Randamentul de curent este 100 %,  $A_{\text{Fe}} = 55,85$ .

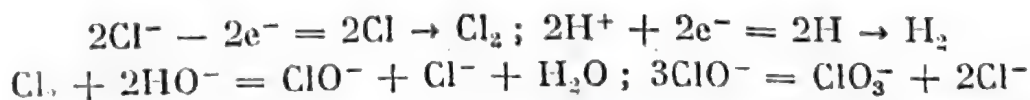
R. D. Germană 1976

$$R. m = \frac{A}{n} \cdot \frac{1}{\mathcal{F}} It; t = \frac{m\mathcal{F}n}{A \cdot I}$$

$$- \text{FeCl}_2 : t = \frac{10 \cdot 96500 \cdot 2}{55,85 \cdot 3} = 11589 \text{ s}$$

$$- \text{FeCl}_3 : t' = 17232 \text{ s}$$

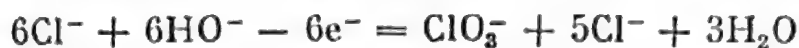
4. Ce cantitate de clorură de potasiu se oxidează la clorat dacă soluția fierbinte de KCl se supune electrolizei timp de 12 ore, cu un curent continuu cu intensitatea de 3 A ? Se vor lua în considerare reacțiile :



R. P. Bulgaria 1973



R. Cantitatea totală de KCl transformată este :  $m = \frac{74.5}{F} It = 100,0538 \text{ g}$ . Reacția ionică globală a procesului de electroliză este :



Se observă că se oxidează la clorat a 6-a parte din KCl, adică

$$\frac{100,0538}{6} = 16,6756 \text{ g.}$$

5. Se electrolizează o soluție saturată de  $\text{KHSO}_4$  între doi electrozi de platină cu un curent cu intensitatea de 3 A, pentru a se obține peroxidisulfat de potasiu  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . La anod se petrec două procese paralele :



Câte grame de ioni  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  s-au produs în timp de o oră concomitent cu  $224 \text{ cm}^3$  oxigen (c.n.) la un randament de curent de 100% pentru cele două reacții ?

R. P. Ungară 1975

R. Cantitatea totală de electricitate  $Q = It$  se consumă atât în procesul de obținere a oxigenului ( $Q_1$ ) cât și în procesul de obținere a  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  ( $Q_2$ ) :

$$m_{\text{O}_2} = \frac{8}{F} Q_1 = 0,32 \text{ g}$$

$$m_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} = \frac{96}{F} Q_2 = m \left( E_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} = \frac{192}{2} = 96 \right)$$

Din egalitatea  $Q = Q_1 + Q_2 = \frac{0,32F}{8} + \frac{mF}{96} = 3 \cdot 3600 = 10800$  rezultă  $m = 6,91 \text{ g}$ .

6. Cât timp trebuie să treacă un curent cu intensitatea de 10 A între doi electrozi de platină în 200 g soluție 6% de hidroxid de sodiu pentru ca soluția să devină 8% în NaOH ?

R. P. Ungară 1970

R. În aceste condiții are loc electroliza apei. Fie  $m$  masa de apă descompusă după  $t$  secunde. În soluția inițială sînt  $200 \frac{6}{100} = 12 \text{ g NaOH}$

și  $200 \cdot \frac{94}{100} = 188$  g apă. După electroliză soluția conține 12 g NaOH și  $(188 - m)$  g apă, deci concentrația ei va fi :

$$\text{NaOH}\% = \frac{12}{188 - m} \cdot 100 = 8; \quad m = 38$$

Cum  $E_{\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{H}} + E_{\text{O}} = 1 + 8 = 9$ , rezultă :

$$t = \frac{mF}{E \cdot I} = \frac{38 \cdot 96\,500}{9 \cdot 10} = 40\,744 \text{ s (11h19'4'')}$$

7. Se dizolvă 5 g azotat de argint pur în 50 g apă distilată. Prin soluția obținută se trec 1 930 C. Descrieți procesele care au loc și determinați concentrația soluției după încetarea electrolizei.

R.  $\text{AgNO}_3 \% = 3,11$ .

8. Se supun electrolizei 100 cm<sup>3</sup> soluție 0,01N de hidroxid de potasiu timp de 20 ore, cu un curent constant de intensitate 1 A, între doi electroni de platină. Care sînt volumele de hidrogen, respectiv oxigen, ce se obțin (c.n.) ? Cum se schimbă pH-ul soluției datorită electrolizei ?

R. P. Ungară 1975

R. Procesul care are loc fiind  $\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{electroliză}} \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$  rezultă că atât soluția inițială cît și cea finală vor conține aceeași cantitate de KOH (0,001 moli). Se descompun  $m = \frac{E}{F} It = 6,715$  g H<sub>2</sub>O (0,373 moli) ce ocupă un volum de aproximativ 6,7 cm<sup>3</sup>. Se vor degaja deci  $22,4 \cdot 0,373 = 8,3552$  l H<sub>2</sub> și 4,1776 l O<sub>2</sub>. Volumul soluției după electroliză se micșorează cu volumul apei lichide descompuse :  $V = 100 - 6,7 = 93,3$  cm<sup>3</sup>.

$$[\text{KOH}]_f = \frac{0,001}{93,3 \cdot 10^{-3}} = 10,7181 \cdot 10^{-3} \text{ moli/l.}$$

Soluția este diluată; KOH fiind bază tare este complet disociată. Rezultă :

$$\begin{aligned} [\text{HO}^-]_f &= [\text{KOH}]_f = 10,7181 \cdot 10^{-3} \text{ ion-g/l}; \quad p\text{OH}_f = \\ &= -\lg [\text{HO}^-]_f = 1,96988; \quad p\text{H}_f = 14 - p\text{OH}_f = 12,03. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Inițial : } [\text{HO}^-]_i &= [\text{KOH}]_i = 10^{-2} \text{ moli/l}; \quad p\text{OH}_i = 2, \quad p\text{H}_i = \\ &= 14 - 2 = 12 \end{aligned}$$

$$\Delta p\text{H} = 12,03 - 12 = 0,03.$$

R

9. Se supun electrolizei  $V \text{ cm}^3$  apă acidulată cu un acid tare oarecare. Soluția are inițial pH-ul egal cu  $p_1$ , iar după încetarea electrolizei pH-ul devine  $p_2$ . Determinați volumul de gaz detonant ce s-a degajat la electrozi (c.n.).

R. În prezența acidului  $H_nA$  are loc electroliza apei (masa de acid din soluție nu se modifică). Acidul disociază după schema :



Inițial :  $[H^+]_i = nc_i \alpha_i \cong nc_i$  ; Final :  $[H^+]_f = nc_f \alpha_f \cong nc_f$   
(Acidul tare este complet disociat).

$$-pH_i = -\lg[H^+]_i = -\lg(nc_i) = p_1 ; \quad c_i = \frac{10^{-p_1}}{n}$$

$$-pH_f = -\lg[H^+]_f = -\lg(nc_f) = p_2 ; \quad c_f = \frac{10^{-p_2}}{n}$$

Volumul de apă (= masa de apă) ce se descompune este (vezi problema 3.1.2.1.—11) :

$$X = \frac{V(c_f - c_i)}{c_f} = V \left( \frac{10^{-p_1} - 10^{-p_2}}{10^{-p_2}} \right) = V \left( \frac{10^{p_2} - 10^{p_1}}{10^{p_2}} \right)$$

Se degajă deci :

$$\frac{3}{2} \cdot \frac{22,4}{18} \cdot V \left( \frac{c_f - c_i}{c_f} \right) = \frac{3}{2} \cdot \frac{22,4}{18} \cdot V \cdot \frac{10^{p_2} - 10^{p_1}}{10^{p_2}} \text{ l amestec detonant.}$$

10. Se electrolizează o soluție diluată de NaOH timp de 80 minute iar amestecul detonant rezultat se culege deasupra apei. Volumul amestecului detonant, saturat cu vaporii de apă, este, la  $26^\circ\text{C}$  și 760 mm Hg, de  $473 \text{ cm}^3$ . Tensiunea de vaporii a apei în aer este 25 mm Hg la  $26^\circ\text{C}$ . Care a fost intensitatea curentului ? Se neglijează solubilitatea gazelor în apă.

R. P. Ungară 1975

R. Se descompun

$$m = \frac{9}{\mathcal{F}} \text{ It grame apă } \left( \frac{m}{18} \text{ moli} \right) \quad (1)$$

cu obținerea a

$$n = \frac{3}{2} \cdot \frac{m}{18} \text{ moli amestec detonant.} \quad (2)$$

În vasul de culegere ce conține vaporii saturați de apă și amestec detonant, presiunea totală este dată de legea lui Dalton :

$$p = p_{vap} + p_{am \cdot det.} \quad (3)$$



Ecuatia de stare a amestecului detonant este :

$$p_{am, det.} = nRT \quad (4)$$

Din relațiile (1), (2), (3) și (4) se obține :

$$I = \frac{18,2}{3} \left( \frac{P - p_{vap}}{RT} \right) V \frac{\mathcal{F}}{9t} = 0,57 \text{ A.}$$

11. Calculați volumul amestecului detonant produs în urma electrolizei apei acidulate, știind că s-a folosit un curent de 5 A timp de 30 minute. Gazul detonant a fost cules la temperatura de 20°C și presiunea atmosferică 763,4 mm Hg sub apă, a cărei tensiune maximă de vapori la temperatura experienței este 17,4 mm Hg.

Olimpiadă 1972

R. 1714 cm<sup>3</sup>.

12. Descrieți principiul de acțiune al bateriei pentru lanterna de buzunar. Scrieți ecuațiile reacțiilor care au loc.

Olimpiadă U.R.S.S.

R. Elementul constă dintr-un vas de zinc umplut cu pastă de clorură de amoniu (cu urme de ZnCl<sub>2</sub>) și umplutură. Ca pol pozitiv se folosește un electrod de grafit acoperit cu MnO<sub>2</sub>. La electrozi au loc reacțiile următoare :

la catod :  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$  ;

la anod :  $2\text{NH}_4^+ + \text{MnO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{MnO}(\text{OH}) + 2\text{NH}_3$ .

Amoniacul care se eliberează reacționează parțial cu ionul de Zn cu formarea amoniacatului de zinc  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

13. Se construiește o pilă electrică. Se umple un vas de sticlă cu 50 cm<sup>3</sup> soluție 0,1M de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> și se introduce o lamelă de zinc. Într-un alt vas se varsă 50 cm<sup>3</sup> soluție 0,1M de AgNO<sub>3</sub> și se introduce un fir de argint metalic. Contactul între cei doi electrozi se face printr-un fir de cupru, iar între electroliti printr-un tub capilar conținând o substanță macromoleculară denumită agar-agar. După o anumită perioadă de timp se întrerupe circuitul și se cântărește firul de argint. Se constată că masa firului de argint a crescut cu 166 mg. Calculați molaritățile finale ale soluțiilor de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> și AgNO<sub>3</sub>.

R. P. Ungară, 1975

R. La unirea electrozilor de zinc și respectiv argint cu fir de cupru se poate constata trecerea unui curent electric de la electrodul de

argint (polul pozitiv) la electrodul de zinc (polul negativ)\*. Reacțiile de electrod ce generează curentul electric sînt :



iar reacția globală a celulei este :

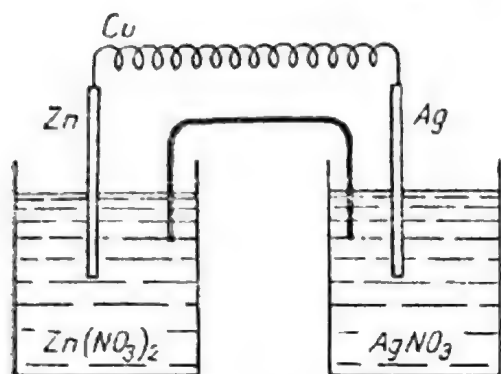


Fig. XI

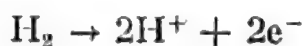
Surplusul de electroni care apare la electrodul de zinc se va deplasa spre electrodul de argint unde există un deficit de electroni, fapt echivalent cu un curent pozitiv de la argint la zinc. Ca urmare a reacției (III) ionul  $\text{Ag}^+$  din soluția de  $\text{AgNO}_3$  se des-

carcă pe electrodul de argint, masa acestuia din urmă crescînd. 166 mg  $\text{Ag}$  ( $\frac{166 \cdot 10^{-3}}{108} = 1,537 \cdot 10^{-3}$  at-g) se depun din  $1,537 \cdot 10^{-3}$  moli  $\text{AgNO}_3$ . Concentrația soluției de  $\text{AgNO}_3$  devine deci :  $0,1 - \frac{1000}{50} \cdot 1,537 \cdot 10^{-3} = 0,069$  moli/l. Conform reacției (III), concomitent trec în soluție  $\frac{1}{2} \cdot 1,537 \cdot 10^{-3}$  at-g  $\text{Zn}$  cu formarea a  $\frac{1}{2} \cdot 1,537 \cdot 10^{-3}$  moli  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ . Concentrația soluției de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  devine :  $0,1 + \frac{1000}{50} \cdot \frac{1}{2} \cdot 1,537 \cdot 10^{-3} = 0,115$  moli/l.

14. La trecerea hidrogenului prin soluția unei sări de cupru nu se observă nimic, dar dacă, continuînd trecerea hidrogenului prin soluție se pune o placă de platină, aceasta se acoperă cu un strat roșu, iar soluția se decolorează. Explicați fenomenul observat.

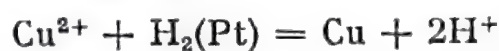
Olimpiadă U.R.S.S.

R. Hidrogenul se adsoarbe în parte pe suprafața platinei și, în contact cu soluția ce conține dizolvat hidrogen, formează un așa-numit electrod de hidrogen. În aceste condiții, au loc fenomenele următoare : adsorbția moleculelor de hidrogen pe suprafața platinei, disocierea moleculelor adsorbite în atomi și ionizarea acestora. Pentru acest electrod, care se notează  $\text{Pt}(\text{H}_2)/\text{H}_2$ ,  $\text{H}^+$ , reacția de electrod este :



\* Reacție inversă cu cea de la electroliză.

Reacția de mai sus este analogă cu ionizarea metalelor. Cuprul fiind în urma hidrogenului în seria de activitate a metalelor (seria potențialelor de electrod), se depune :



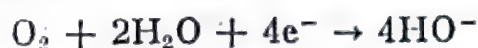
15. Reacția dintre oxigen și hidrogen prin care se formează apa se poate petrece prin explozia amestecului gazos, prin ardere sau prin introducerea ambelor gaze într-o soluție în care se află electrozi de platină legați cu un conductor electric, adică formînd un element oxigen-hidrogen. Ce proces se petrece la fiecare din electrozii de platină saturați cu gazele menționate dacă ei sînt introduși într-o soluție de acid sulfuric ? Indicați polaritatea electrozilor.

R. S. Cehoslovacă 1977

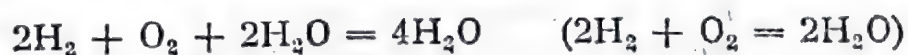
R. Elementul este format dintr-un electrod de hidrogen  $\text{Pt}(\text{H}_2)/\text{H}_2$ ,  $\text{H}^+$  (cathodul) cu reacția de electrod :



și un electrod de oxigen  $\text{Pt}(\text{O}_2)/\text{O}_2$ ,  $\text{OH}^-$  (anodul) cu reacția de electrod :



Ecuația globală a elementului este deci :



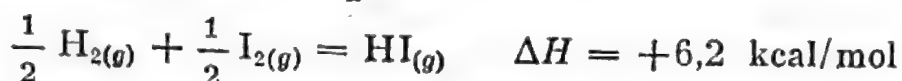
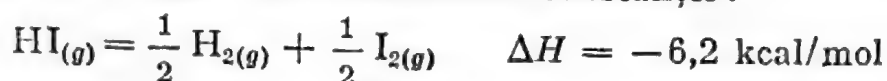


## 6. Termochimie

### Legile termochimiei

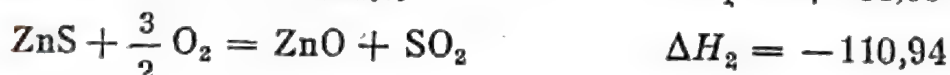
Se bazează pe conservarea energiei, deci pe primul principiu al termodinamicii.

— *Legea Lavoisier-Laplace* (1780). Efectul termic al reacției de descompunere a unei substanțe în elemente este egal și de semn contrar cu căldura de formare din elemente a substanței :

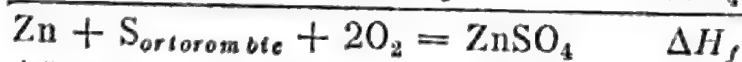
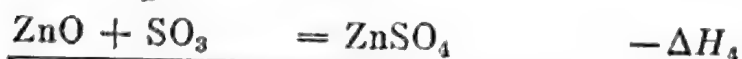
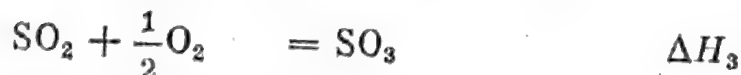
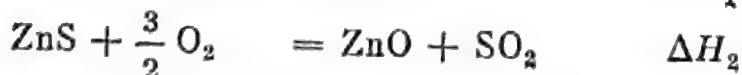
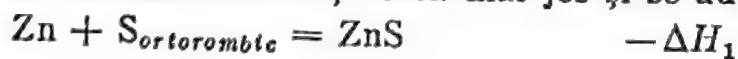


— *Legea lui Hess* (1840) — (legea aditivității căldurilor de reacție) :  
*„Efectul termic al unei reacții depinde numai de starea inițială și finală a sistemului, adică efectul termic este același, fie că reacția se desfășoară direct, într-o singură etapă, fie că are loc în mai multe etape intermediare”*. Ecuatiile termochimice se pot deci aduna sau scădea ca și ecuațiile algebrice.

*Exemplul nr. 1.* Să se determine căldura de formare din elemente a  $\text{ZnSO}_4$  cunoscând efectele termice ale reacțiilor de mai jos (în kcal/mol) :



R. Se rescriu ecuațiile ca mai jos și se adună :



$$\Delta H_f = -\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 - \Delta H_4 = -233,48 \text{ kcal/mol.}$$

### Consecințele legii lui Hess

1. „Efectul termic al unei reacții este egal cu diferență dintre suma căldurilor de formare din elemente ale produșilor de reacție și suma căldurilor de formare ale reactanșilor inițiali” (se ține seama de coeficienții stoichiometrici ai reacțiilor):

$$\Delta H = \sum \nu_i \Delta H_f (\text{finali}) - \sum \nu_j \Delta H_f (\text{inițiali})$$

Exemplul nr. 2. Determinați căldura de reacție a procesului:



dacă sînt cunoscute căldurile de formare din elemente ale substanțelor:

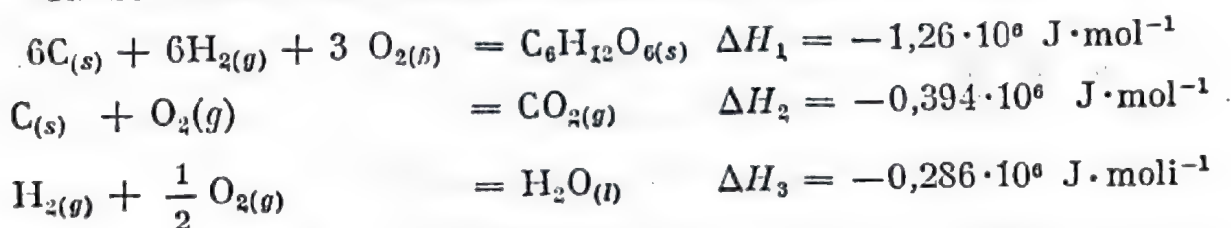
$$\Delta H_f(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 - \text{glucoză}) = -1,2 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$\Delta H_f(\text{CO}_2) = -0,394 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1};$$

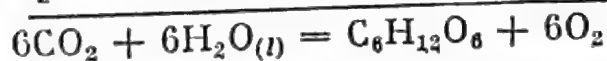
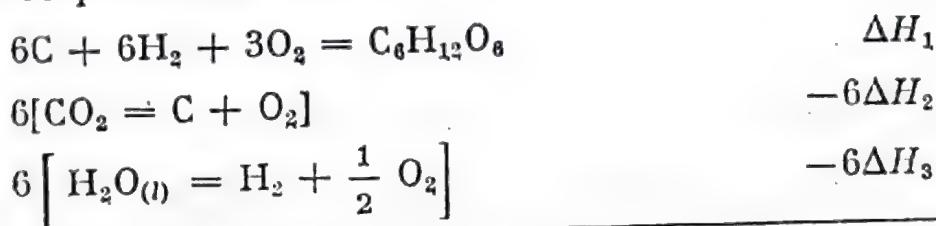
$$\Delta H_f(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = -0,286 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

R. S. Cehoslovacă 1977

R. Se cunosc deci efectele termice ale reacțiilor următoare:



care se pot rescrie astfel:



$$\Delta H = \Delta H_1 - 6(\Delta H_2 + \Delta H_3) = +2,82 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Se ajungea la același rezultat aplicînd direct consecința 1. a legii lui Hess:

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta H_f(\text{glucoză}) + \Delta H_f(\text{O}_2) - 6\Delta H_f(\text{CO}_2) - 6\Delta H_f(\text{H}_2\text{O}) = \\ &= +2,82 \cdot 10^6. \end{aligned}$$

2. „Efectul termic al unei reacții este egal cu diferența dintre suma căldurilor de combustie a reactanșilor inițiali și suma căldurilor de combustie a produșilor de reacție”:

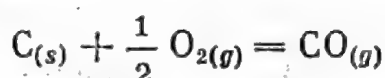
$$\Delta H = \sum \nu_i \Delta H_c (\text{inițiali}) - \sum \nu_j \Delta H_c (\text{finali})$$

Cu ajutorul legii lui Hess se pot calcula căldurile de reacție ale proceselor greu de realizat sau de măsurat direct. De exemplu procese care decurg prea lent pentru a le fi determinat efectul termic etc.

*Exemplul nr. 3.* Măsurarea experimentală a căldurii procesului de formare a monoxidului de carbon nu se poate face direct deoarece reacția de ardere a carbonului în volum limitat de oxigen nu poate fi controlată, obținându-se întotdeauna un amestec de CO și CO<sub>2</sub>. Se pot însă determina efectele termice ale reacțiilor de ardere a carbonului și CO cu formare de CO<sub>2</sub>:



Efectul termic al reacției



este:

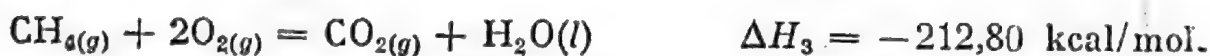
$$\Delta H = \sum \nu_i \Delta H_c(\text{inițiali}) - \sum \nu_j \Delta H_c(\text{finali}) = \Delta H_c(\text{carbon}) - \Delta H_c(\text{CO}) = \\ = \Delta H_1 - \Delta H_2 = -26,41 \text{ kcal/mol.}$$

Mai uzual, consecința a doua a legii lui Hess se enunță astfel: „căldura de formare din elemente a unei substanțe se află scăzând căldura ei de ardere din suma căldurilor de ardere ale elementelor componente”.

*Exemplul nr. 4.* Să se calculeze căldura de formare a metanului:



(care nu poate fi măsurată direct). Se cunosc efectele termice ale reacțiilor următoare:



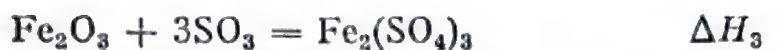
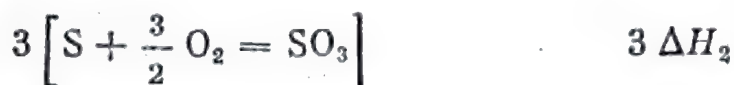
Conform consecinței a doua a legii lui Hess, rezultă:

$$\Delta H_f(CH_4) = \Delta H_c(\text{carbon}) + 2 \Delta H_c(H_2) - \Delta H_c(CH_4) = \Delta H_1 + \\ + 2 \Delta H_2 - \Delta H_3 = -17,89 \text{ kcal/mol}$$

1. Să se calculeze căldura de formare din elemente a Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Se cunosc:



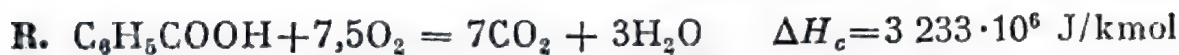




$$\Delta H_f = \Delta H_1 + 3 \Delta H_2 + \Delta H_3 = -653,2 \text{ kcal/mol}$$

2. Calculați căldura de formare din elemente a acidului benzoic, cunoscînd : căldura de ardere a acidului benzoic :  $-3\,233 \cdot 10^6 \text{ J/kmol}$  ; căldura de formare a dioxidului de carbon  $-393,9 \cdot 10^6 \text{ J/kmol}$  ; căldura de formare a apei :  $-386,0 \cdot 10^6 \text{ J/kmol}$ .

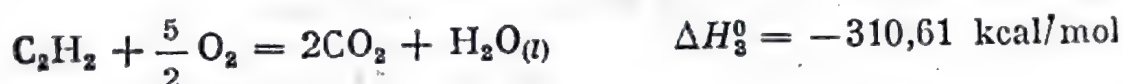
R. P. Bulgaria 1973



$$\Delta H_c = \Delta H_f(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) - 7 \Delta H_f(\text{CO}_2) - 3 \Delta H_f(\text{H}_2\text{O}) ;$$

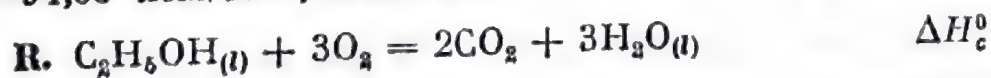
$$\Delta H_f = -6\,848,3 \cdot 10^6 \text{ J/kmol}$$

3. Să se calculeze căldura de formare din elemente în condiții standard a acetilenci. Se cunosc :



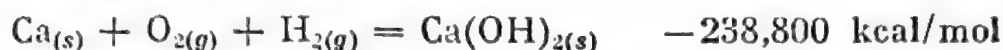
$$\text{R. } \Delta H_f^0(\text{C}_2\text{H}_2) = 2 \Delta H_c^0(\text{carbon}) + \Delta H_c^0(\text{H}_2) - \Delta H_c^0(\text{C}_2\text{H}_2) = \\ = 54,20 \text{ kcal/mol.}$$

4. Să se calculeze căldura de formare din elemente în condiții standard a etanolului  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Se cunosc : căldura de combustie a etanolului lichid :  $\Delta H_c^0 = -336,78 \text{ kcal/moli}$  ; căldura de formare a  $\text{CO}_2 = -94,05 \text{ kcal/mol}$  ; căldura de formare a  $\text{H}_2\text{O}_{(l)} = 68,39 \text{ kcal/mol}$ .



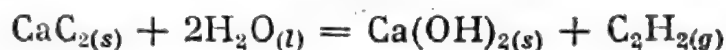
$$\Delta H_f^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 2\Delta H_f^0(\text{CO}_2) + 3\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_c^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \\ = -54,49 \text{ kcal/mol.}$$

5. În reacția carbidului cu apă în exces rezultă acetilenă și hidroxid de calciu. Calculați căldura de reacție care apare la obținerea a 10 m<sup>3</sup> de acetilenă, la 20°C și 760 mm Hg. În aceste condiții se cunosc :



R. D. Germană 1976

R. Efectul termic al reacției



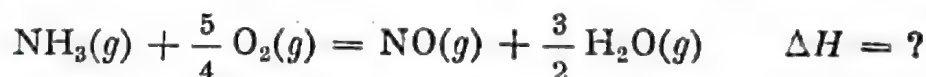
în condițiile specificate este :

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta H_f(\text{Ca(OH)}_2) + \Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_2) - \Delta H_f(\text{CaC}_2) - 2 \Delta H_f(\text{H}_2\text{O}) = \\ &= -32,86 \text{ kcal/mol} \end{aligned}$$

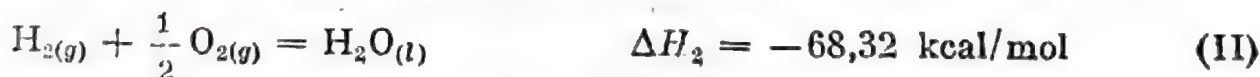
La obținerea a 10 m<sup>3</sup> acetilenă se vor degaja

$$32,86 \cdot n = 32,86 \frac{pV}{RT} = 13\,676,85 \text{ kcal.}$$

6. Să se calculeze efectul termic în condiții standard al reacției



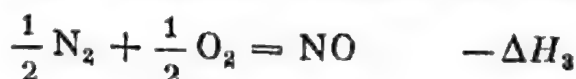
Se cunosc efectele termice ale reacțiilor următoare :



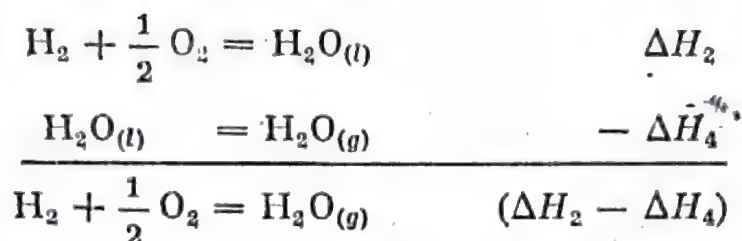
R. Efectul termic cerut rezultă din expresia :

$$\Delta H = \Delta H_f(\text{NO}) + \frac{3}{2} \Delta H_f(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) - \Delta H_f(\text{NH}_3) - \frac{5}{4} \Delta H_f(\text{O}_2) \quad (1)$$

Conform legii Lavoisier-Laplace, căldura de formare a NO<sub>(g)</sub> este :



Căldura de formare a apei în stare de vapori se află prin scăderea ecuațiilor termochimice (II) și (IV)

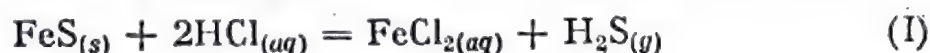


Expresia (1) devine acum :

$$\Delta H = -\Delta H_3 + \frac{3}{2}(\Delta H_2 - \Delta H_4) - \Delta H_1 - 0 = -54,06 \text{ kcal/mol.}$$

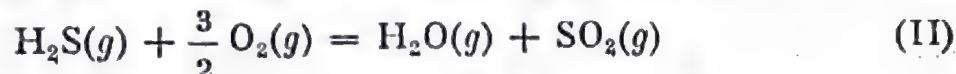
7. Să se calculeze căldura de formare din elemente a FeS, pornind de la datele următoare :

a) căldura reacției



este  $\Delta H_1 = -1,97 \text{ kcal/mol}$  ;

b) la arderea a 1 m<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>S (273 K, 1 atm) după ecuația :



se obțin 5 510 cal ;

c) căldurile de formare :  $\Delta H_3 = -57,35 \text{ kcal/mol}$  pentru H<sub>2</sub>O<sub>(l)</sub>,  $\Delta H_4 = -70,94 \text{ kcal/mol}$  pentru SO<sub>2(g)</sub>,  $\Delta H_5 = -100 \text{ kcal/mol}$  pentru FeCl<sub>2(aq)</sub> și  $\Delta H_6 = -39,85 \text{ kcal/mol}$  pentru HCl<sub>(aq)</sub>.

R. P. Ungară 1975

R. Căldura de combustie a H<sub>2</sub>S este :  $\Delta H_2 = 5\,510 \cdot 10^{-3} \cdot 22,4 = -123,424 \text{ kcal/mol}$ . Conform consecinței a doua a legii lui Hess căldura de formare din elemente a H<sub>2</sub>S este :

$$\Delta H_f(\text{H}_2\text{S}) = \Delta H_f(\text{H}_2\text{O}) + \Delta H_f(\text{SO}_2) - \Delta H_f(\text{H}_2\text{S}) = \Delta H_3 + \Delta H_4 - \Delta H_2$$

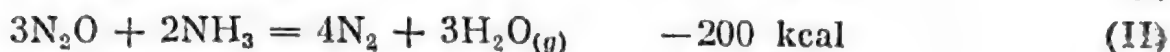
Căldura reacției (I) este :

$$\begin{aligned}
 \Delta H_1 &= \Delta H_f(\text{FeCl}_{2(aq)}) + \Delta H_f(\text{H}_2\text{S}) - \Delta H_f(\text{FeS}) - 2\Delta H_f(\text{HCl}_{(aq)}) = \\
 &= \Delta H_5 + \Delta H_6 + \Delta H_4 - \Delta H_2 - \Delta H_f(\text{FeS}) - 2\Delta H_6.
 \end{aligned}$$

Rezultă :  $\Delta H_f(\text{FeS}) = \Delta H_2 + \Delta H_4 + \Delta H_5 - \Delta H_1 - \Delta H_2 - 2\Delta H_5 = -23,196 \text{ kcal/mol}$ .



8. Se știe că multe substanțe care ard în oxigen (P. S.  $H_2$ ) pot arde foarte bine și într-o atmosferă de  $N_2O$ . Deduceți cum decurge din punct de vedere energetic arderea hidrogenului în  $N_2O$  față de arderea în oxigen pur. Se cunosc, în aceleași condiții de presiune și temperatură, efectele termice ale reacțiilor următoare :



Pe baza rezultatelor obținute deduceți căldura de formare din elemente a  $N_2O$ . Ce se poate spune despre stabilitatea  $N_2O$  ?

Probă de selecție pentru O.I.Ch. 1974

R. Exprimînd efectele termice în kcal/mol, ecuațiile de mai sus se pot rescrie astfel :



Cu ajutorul ecuațiilor termochimice (I) și (II) și a consecințelor legii lui Hess, se determină căldura de formare a  $N_2O$  :

$$\Delta H_2 = \Delta H_f(H_2O) - \frac{2}{3} \Delta H_f(NH_3) - \Delta H_f(N_2O) \quad (1)$$

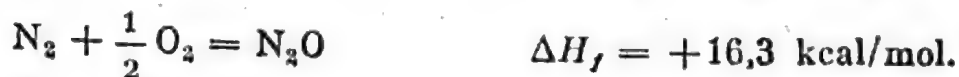
Pentru aceasta trebuie în prealabil calculată căldura de formare a apei, care se poate face prin același procedeu, ținînd seama de ecuațiile (III) și (IV) :

$$\Delta H_f(H_2O) = \frac{\Delta H_3 + \Delta H_f(N_2H_4)}{2} = \frac{\Delta H_3 + \Delta H_4}{2} = -57,7 \text{ kcal/mol}$$

Introducînd această valoare în expresia (1) se obține :

$$\Delta H_f(N_2O) = -\Delta H_2 + \Delta H_f(H_2O) - \frac{2}{3} \Delta H_1 = +16,3 \text{ kcal/mol}$$

Prin urmare,  $N_2O$  este un compus endoterm, bogat în energie și deci instabil :



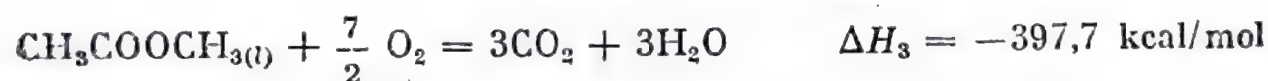
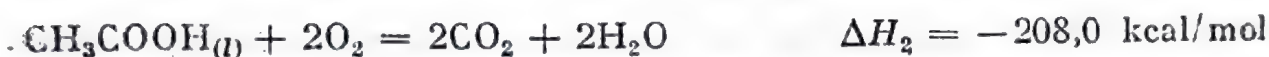
Pentru a se calcula căldura de ardere a hidrogenului în  $N_2O$  se procedează analog :



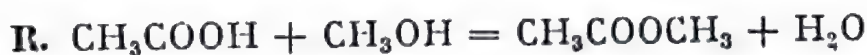
$$\Delta H = \Delta H_f(H_2O) - \Delta H_f(N_2O) = -64,0 \text{ kcal/mol.}$$

Din reacție se degajă o cantitate de căldură mai mare decât cea de ardere a hidrogenului în oxigen.

9. Ce cantitate de căldură se consumă la obținerea a 100 g acetat de metil, la o pierdere de căldură de 30% ? Se dau, pentru aceleași condiții de presiune și temperatură :



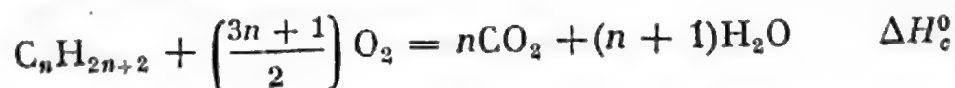
R. D. Germană 1976



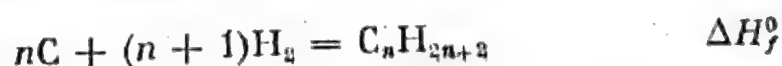
$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 = +18,8 \text{ kcal/mol. La obținerea a 100 g ester } \left( \frac{100}{72} \text{ moli} \right) \text{ se vor consuma } 18,8 \cdot \frac{100}{72} \cdot \frac{100+30}{100} \approx 34 \text{ kcal.}$$

10. Un alcan cu catenă normală, a cărei căldură de formare din elemente în condiții standard este  $\Delta H_f^\circ = -1505,3 \text{ kcal/mol}$  are căldura de combustie  $\Delta H_c^\circ = -845,3 \text{ kcal/mol}$ . Să se determine formula alcanului. Se cunosc  $\Delta H_f^\circ(\text{apă}) = -68,32 \text{ kcal/mol}$ ;  $\Delta H_f^\circ(CO_2) = -94,05 \text{ kcal/mol}$ .

R. Fie  $C_nH_{2n+2}$  formula alcanului, care arde în oxigen după ecuația :



Ecuația de formare din elemente este :



$$\Delta H_c^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{alcan}) - n\Delta H_f^\circ(CO_2) - (n+1)\Delta H_f^\circ(H_2O)$$

Din ultima relație se obține  $n = 4,64 \approx 5$  ( $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$  - n pentanul).

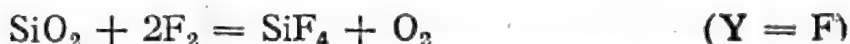
## 7. Clase de combinații anorganice: oxizii acizi, baze, săruri

1. Oxidul unui nemetal X are proprietăți acide destul de atenuate. Oxidul se poate dizolva (reacție unică pentru oxizii acizi) într-un acid A, cu obținerea unei substanțe volatile B. De asemenea, oxidul se combină cu elementul gazos Y ce formează acidul A, rezultând aceeași substanță B. Identificați substanțele notate cu A, B, X, Y și scrieți ecuațiile reacțiilor descrise.

R. Oxizii acizi (anhidridele) nu se dizolvă în acizi. Excepție face  $\text{SiO}_2$  care este atacat de acidul fluorhidric HF.



(A) (B)



2. Oxizii metalici se obțin adesea prin descompunerea termică a sărurilor. Totdeauna se pot obține oxizi bazici prin încălzirea sărurilor? Se pot obține astfel oxizii care nu formează săruri? Dați un răspuns motivat și scrieți ecuațiile reacțiilor corespunzătoare.

Olimpiadă U.R.S.S.

R. Nu, vezi problema 11-5 (oxizii neproducători de săruri — în diferenți — sînt  $\text{N}_2\text{O}$  și  $\text{CO}$ ).

3. Determinați formula unui acid care conține 19,44 % Si și 79,16 % F.

R. Un acid (în sensul clasic) trebuie să conțină hidrogen înlocuibil cu metale :

$$\text{H}\% = 100 - (19,44 + 79,16) = 1,40.$$

Fie  $\text{H}_x\text{Si}_y\text{F}_z$  ( $x, y, z \in \mathbb{N}$ ) formula acidului.

$$\frac{x}{1,40} = \frac{28y}{19,44} = \frac{19z}{79,16}; \quad x = 2; \quad y = 1; \quad z = 6$$

$\text{H}_2\text{SiF}_6$  — acidul hexafluorosilicic.



4. S-a determinat experimental că o soluție apoasă de acid HIA conține  $r$  ioni-g/l  $H^+$  și  $q$  moli/l acid nedisociat. Care este gradul de disociație al acidului?

$$R. \alpha = \frac{q}{q + r}$$

5. Ce concentrație procentuală va avea soluția de sulfat de sodiu preparată prin amestecarea a 2 kg de soluție 20% de  $H_2SO_4$  cu 3 kg soluție 12% de NaOH? Soluția va fi neutră?

R. P. Ungară 1970

$$R. Na_2SO_4 \% = \frac{579,502}{5\,000} \cdot 100 = 11,59 ; \text{ soluția este bazică.}$$

6. Cîți  $cm^3$  dintr-o soluție de acid clorhidric cu  $[H^+] = 0,4$  ion-g/l și cîți  $cm^3$  dintr-o soluție de hidroxid de sodiu cu  $[HO^-] = 0,2$  ion-g/l trebuie amestecați pentru a obține 100  $cm^3$  soluție cu  $[H^+] = 10^{-1,3}$  ion-g/l?

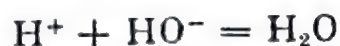
R. S. România 1974

R. Fie  $V_a$  volumul de acid și  $V_b$  volumul de bază ce trebuie amestecate (litri):

$$V_a + V_b = 0,100 \quad (1)$$

(se consideră că la amestecare nu are loc variație de volum).

Soluția finală este acidă deoarece  $[H^+] = 10^{-1,3} > 10^{-7}$ , deci HCl este în exces. Reacția de neutralizare se scrie:



În urma acestei reacții mai rămîn  $(0,4 \cdot V_a - 0,2 \cdot V_b)$  ion-g  $H^+$ :

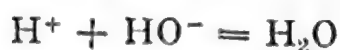
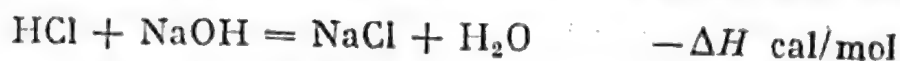
$$[H^+] = \frac{0,4 \cdot V_a - 0,2 \cdot V_b}{V_a + V_b} = 4V_a - 2V_b = 10^{-1,3} \quad (2)$$

Rezultă  $V_a = 41,686 \cdot 10^{-3}$  l;  $V_b = 58,314 \cdot 10^{-3}$  l.

7. Într-un vas termoizolat se introduc 50 g soluție 4% de sodă caustică și 50 g soluție 1,825% de acid clorhidric, ambele soluții găsindu-se la temperatura camerei,  $20^\circ C$ . Temperatura soluției obținute prin amestecare se mărește la  $23,4^\circ C$ . Se adaugă apoi încă 70 g soluție de acid sulfuric în exces, care se găsește tot la temperatura camerei,  $20^\circ C$ . Ce temperatură va avea soluția obținută și ce reziduu se obține la vaporizarea soluției? (Capacitatea calorică a tuturor substanțelor este 1 cal/g).

Olimpiada Internațională de Chimie 1972

R. În soluția de acid sînt  $50 \cdot \frac{1,825}{100} \cdot \frac{1}{36,5} = 0,025$  moli HCl, iar în cea de bază sînt  $50 \cdot \frac{4}{100} \cdot \frac{1}{40} = 0,05$  moli NaOH (exces). La amestecarea soluțiilor rezultă 100 g soluție în care mai sînt 0,025 moli NaOH.



Valoarea  $\Delta H$  se poate determina din ecuația bilanțului termic : căldura cedată în reacție este absorbită integral de soluție, care își mărește astfel temperatura :

căldura cedată = căldura absorbită

$$0,025 \cdot \Delta H = mc\Delta t = 100 \cdot 1(23,4 - 20)$$

(la neutralizarea a 0,025 moli HCl se degajă  $0,025 \cdot \Delta H$  cal).  
în care :  $m$  — este masa soluției ;  $c$  — capacitatea calorică a soluției (cal/g) ;  $\Delta t = t_{fin} - t_{ini}$ .

Rezultă  $\Delta H = 13\,600$  cal/mol.

La adăugarea ulterioară de acid sulfuric (în exces) întreaga cantitate de NaOH rămasă este neutralizată :



Reacția de neutralizare a unei baze tari cu un acid tare este exotermă, iar efectul termic al reacției  $\text{H}^+ + \text{HO}^- = \text{H}_2\text{O}$  nu depinde de natura acidului sau bazei. Deci :

$$0,025\Delta H = 70 \cdot 1 \cdot (t - 20) + 100 \cdot 1(t - 23,4) ; \quad t = 24^\circ\text{C}.$$

Reziduul ce se obține la vaporizarea apei este format din 0,025 moli NaCl și 0,025 moli NaHSO<sub>4</sub>. Masa lui va fi prin urmare :

$$0,025(58,5 + 120) = 4,4625 \text{ g}.$$

8. Prin amestecarea a două soluții de hidroxid de sodiu trebuie să se prepare o soluție 1 N de hidroxid. Pentru neutralizarea a 10 cm<sup>3</sup> soluție 1 N de acid oxalic se folosesc 14,2 cm<sup>3</sup> din prima soluție sau 7,6 cm<sup>3</sup> din a doua soluție. Să se calculeze cîți cm<sup>3</sup> din soluția a doua trebuie să se adauge la 500 cm<sup>3</sup> din prima soluție pentru a obține o soluție 1 N. Se neglijează variația de volum la amestecare.

R. D. Germană 1976

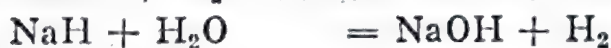
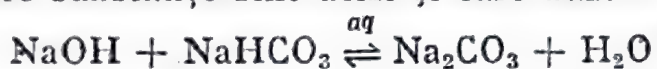
R. În 10 cm<sup>3</sup> soluție 1 N de (COOH)<sub>2</sub> sînt 0,01 vali de acid, care se vor neutraliza cu 0,01 vali de NaOH. 0,01 vali NaOH se găsesc deci în 14,2 cm<sup>3</sup> din prima soluție  $\left(c_N = \frac{0,01}{14,2} \cdot 1000 = \frac{10}{14,2} \text{ vali/l}\right)$  și în 7,6 cm<sup>3</sup>

din a doua  $\left(c'_N = \frac{0,01}{7,6} \cdot 1000 = \frac{10}{7,6} \text{ vali/l}\right)$ . 500 cm<sup>3</sup> din prima soluție se amestecă cu V cm<sup>3</sup> din a doua, rezultind (V + 500) cm<sup>3</sup> soluție 1 N de NaOH. Cantitatea (vali) de NaOH din acest amestec este :

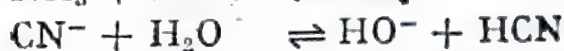
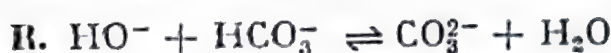
$$\frac{500}{1000} c_N + \frac{V}{1000} c'_N = (V + 500) \cdot \frac{1}{1000}$$

de unde  $V = \frac{500(1 - c_N)}{c'_N - 1} = 468,3 \text{ cm}^3$ .

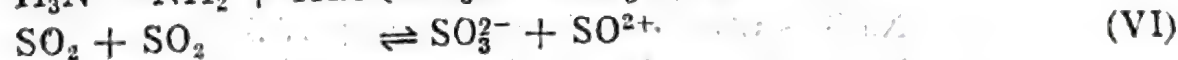
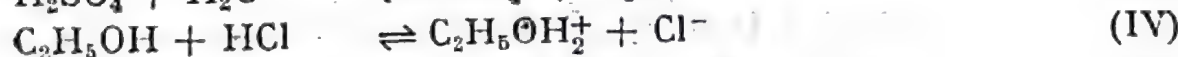
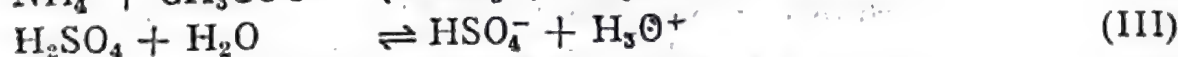
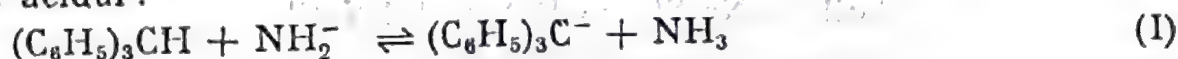
9. Să se formuleze ecuațiile următoare astfel încit să reiasă care dintre substanțe sînt acizi și care baze de tip Brönsted :



R. S. România 1974



10. În reacțiile protolitice următoare stabiliți care este baza și care acidul :



R. Cedează protonul, deci au caracter acid  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ;  $\text{SO}_2$  are în reacția (VI) caracter amfiprotic.

11. Dați exemple de săruri care la încălzire se comportă astfel :  
a) formează oxid acid (anhidridă) ; b) formează oxid indiferent ; c) nu se modifică ; d) își modifică culoarea ; e) elimină un gaz incolor ; f) elimină un gaz colorat ; g) elimină apă și un gaz incolor ; h) dau un reziduu format dintr-un metal ; i) nu lasă reziduu.



12. Au fost preparate soluții conținând cantități echivalente din următoarele substanțe : a) acid clorhidric și sodă caustică ; b) soluție apoasă amoniacală și acid bromhidric ; c) potasă caustică și acid acetic ; d) acid acetic și hidroxid de amoniu. Care este reacția soluțiilor la indicatorii acido-bazici ? Dați un răspuns argumentat.

Olimpiadă U.R.S.S.

R. Explicația acidității sau bazicității soluțiilor poate fi dată pe baza hidrolizei sării care se formează sau pe baza presupunerii că reacția cu substanțe care disociază slab decurge incomplet. La amestecarea soluțiilor se formează sărurile  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOK}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ . a) nu are loc hidroliză, pH neutru ; b) soluția de  $\text{NH}_4\text{Br}$  (sarea unui acid tare cu o bază slabă) are un caracter acid ; c) soluția de  $\text{CH}_3\text{COOK}$  are reacție bazică ; d)  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  este sarea unei baze slabe și a unui acid slab, soluția va fi aproximativ neutră (v. problema 5.1.3-4).

13. Se știe că acetatul de sodiu formează mai ușor soluții supra-saturate decât clorura de sodiu. Propuneți explicația acestui fenomen.

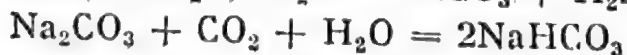
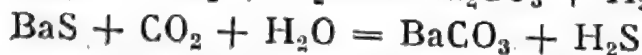
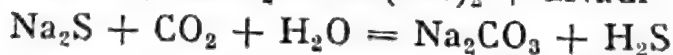
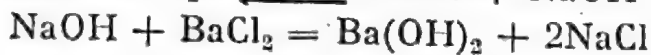
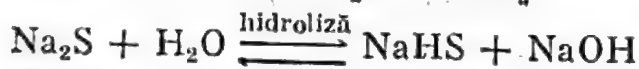
U.R.S.S. 1972

R. În apă se poate dizolva o cantitate de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  corespunzând soluției saturată + cantitatea de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  ce se transformă după echilibrul :



(produșii de hidroliză sînt foarte solubili în apă).  $\text{NaCl}$  însă nu hidrolizează.

14. Folosind clorură de bariu, sulfat de sodiu, cărbune și apă ca dizolvant, obțineți două baze și opt săruri.



15. Folosind ca materii prime numai hidroxid de calciu, cărbune și aer, obțineți cel puțin șase substanțe gazoase, dintre care trei combustibile.

16. Folosind dioxid de siliciu, sulf, hidroxid de sodiu, aer și apă scrieți ecuațiile reacțiilor de obținere a doi oxizi, doi acizi și cinci săruri.

17. Folosind sulfat de aluminiu, acid clorhidric, hidroxid de sodiu și apă, obțineți un acid, o bază și patru săruri.

18. Folosind aluminiu, sulf, aer și apă, obțineți trei oxizi, două săruri și doi acizi.

19. Folosind oxid de calciu, sulfat de fier, sulfat de cupru și apă obțineți patru substanțe greu solubile.

20. Folosind hidroxid de sodiu, aluminiu, sulf, fosfor, aer și apă, obțineți cel puțin cinci oxizi, cinci acizi și șase săruri.

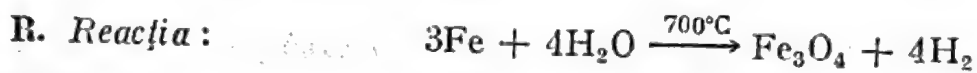
21. Obțineți nouă substanțe folosind ca materii prime numai calcarul, cărbunele și apa. Scrieți ecuațiile reacțiilor respective.

22. Folosind hidroxid de potasiu, acid sulfuric, clorură de amoniu și apă, obțineți cinci săruri și un acid.

# Probleme de chimie anorganică

## 8. Hidrogenul și compuşii săi

1. La trecerea vaporilor de apă peste fier incandescent rezultă un reziduu cu un conținut de  $p\%$  oxigen. Se cere randamentul de obținere a hidrogenului și maximul lui  $p$ .



Inițial (moli) :  $3$       exces       $0$        $0$

Final (moli) :  $3 - x$       —       $\frac{x}{3}$        $\frac{4x}{3}$

$$\text{Total reziduu solid (Fe netransformat} + \text{Fe}_3\text{O}_4) : 56(3 - x) + 232 \cdot \frac{x}{3} = \frac{504 + 64x}{3} \text{ g.}$$

$$\text{Oxigenul din reziduu provine din Fe}_3\text{O}_4 : 4 \cdot 16 \cdot \frac{x}{3} = \frac{64x}{3} \text{ grame}$$

Rezultă :

$$\text{O}\% = \frac{\frac{64x}{3}}{\frac{504 + 64x}{3}} \cdot 100 = p, \text{ de unde } x = \frac{504p}{64(100 - p)};$$

$$\begin{aligned} \eta\% &= \frac{\text{Fe transformat}}{\text{total Fe inițial}} \cdot 100 = \frac{x}{3} \cdot 100 = \frac{504p}{64(100 - p)} \cdot 100 = \\ &= \frac{168p}{64(100 - p)} \cdot 100 = 262,5 \cdot \frac{p}{100 - p} \end{aligned}$$



0% maxim avem atunci cînd reziduul nu conține fier, ci numai  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (randamentul de transformare a fierului în oxid este 100%) :

$$\max p = \lim_{\eta \rightarrow 100} \frac{100\eta}{262,5 + \eta} = \frac{100 \cdot 100}{262,5 + 100} = 27,58\% \quad (= \text{conținutul oxigen\% al } \text{Fe}_3\text{O}_4).$$

2. Cît hidrogen (273 K, 1 atm) se poate obține din 1 000 m<sup>3</sup> gaz de rafinărie prin reformare în prezența vaporilor de apă, urmată de convertire? Gazul de rafinărie are următoarea compoziție procentuală în volume:  $\text{CH}_4 = 24\%$  ;  $\text{C}_2\text{H}_6 = 13\%$  ;  $\text{C}_3\text{H}_8 = 3\%$  ;  $\text{C}_4\text{H}_{10} = 25\%$  ;  $\text{H}_2 = 35\%$ . Se va considera că pentru cele două etape împreună randamentul este de 95%.

R. D. Germană 1976.

R. 1 000 m<sup>3</sup> gaz de rafinărie este format din  $V_1 = 240 \text{ m}^3 \text{ CH}_4$ ,  $V_2 = 130 \text{ m}^3 \text{ C}_2\text{H}_6$ ,  $V_3 = 30 \text{ m}^3 \text{ C}_3\text{H}_8$ ,  $V_4 = 250 \text{ m}^3 \text{ C}_4\text{H}_{10}$  și  $V_5 = 350 \text{ m}^3 \text{ H}_2$ . Reacțiile de reformare sînt următoarele :



Considerînd  $\eta = 100\%$ , din aceste reacții se obțin :

$$V = (3V_1 + 5V_2 + 7V_3 + 9V_4) \text{ m}^3 \text{ H}_2 \text{ și}$$

$$V' = (V_1 + 2V_2 + 3V_3 + 4V_4) \text{ m}^3 \text{ CO}.$$

Reacția de convertire a CO este :



Din  $V' \text{ m}^3 \text{ CO}$  se obțin  $V' \text{ m}^3 \text{ H}_2$ . Volumul total de hidrogen obținut, pentru un randament global de 95%, este :

$$V_{\text{H}_2} = V_5 + (V + V') \cdot \frac{\eta}{100} = 350 + 0,95(4V_1 + 7V_2 + 10V_3 + 13V_4) = 5\,499 \text{ m}^3.$$

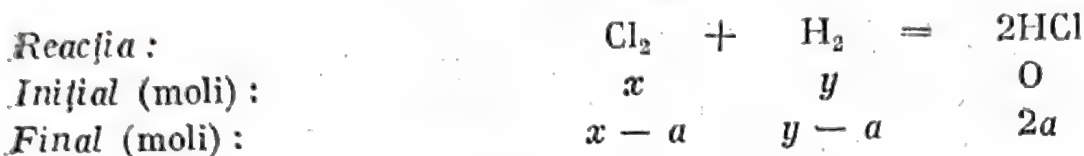
3. Un amestec de hidrogen și clor a fost introdus într-un vas închis și iradiat cu lumină difuză. După un timp, conținutul masic de clor liber în vas s-a redus la 20% față de început, iar în amestecul format s-a găsit 30% HCl în volume. Determinați compoziția amestecului inițial de gaze (procente de volum).

Olimpiadă, U.R.S.S.

R. Amestecul inițial, format din  $x$  moli  $\text{Cl}_2$  ( $71x$  grame) și  $y$  moli  $\text{H}_2$  are compoziția volumică :

$$\text{Cl}_2 \% = \frac{x}{x+y} \cdot 100 \quad (1)$$

$$\text{H}_2 \% = \frac{y}{x+y} \cdot 100 \quad (2)$$



Total amestec gazos final (moli) :  $x + y$

Amestecul final conține :

$$\text{HCl \%} = \frac{2a}{x+y} \cdot 100 = 30 \text{ (în volume)} \quad (2)$$

și  $71(x - a)$  g  $\text{Cl}_2$ .

$$\frac{\text{masa finală de } \text{Cl}_2}{\text{masa inițială de } \text{Cl}_2} = \frac{71 \cdot (x - a)}{71 \cdot x} = \frac{20}{100} \quad (3)$$

Din (2) și (3) rezultă :  $\frac{x}{x+y} \cdot 100 = 18,75$ , relație identică cu (1).

$$\text{Cl}_2 \% = 18,75 ; \text{H}_2 \% = 81,25.$$

4. Într-un vas cu capacitatea de 2 l se introduc 8 g hidrogen, 48 g oxigen și 3,55 g clor. Prin acest amestec se trece o scînteie electrică, apoi vasul se răcește la  $0^\circ\text{C}$ . Să se determine presiunea și compoziția amestecului gazos din vas la sfîrșitul experienței.

U.R.S.S. 1972

R.  $p = \frac{nRT}{V} = 11,75 \text{ atm}$ , unde  $n = 1,05$  moli gaz ( $\text{H}_2 + \text{HCl}$ ).

(S-au neglijat : volumul apei lichide de  $0^\circ\text{C}$ , tensiunea de vapori a apei la  $0^\circ\text{C}$  și solubilitatea  $\text{HCl}$  și  $\text{H}_2$  în apă).

5. În urma reacției dintre clor și hidrogen se constată că unul din gazele reactante este în exces. Știind că volumul inițial al amestecului a fost 448 l (c.n.) și că densitatea amestecului după reacție este 1,55 în raport cu azotul, să se determine volumele de clor și hidrogen din amestecul inițial.

Olimpiadă 1977

R. Amestecul inițial, format din  $x$  moli  $H_2$  și  $y$  moli  $Cl_2$ , are volumul

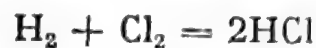
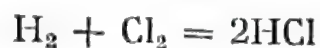
$$22,4(x + y) = 448 \text{ l} \quad (1)$$

$$x + y = 20 \quad (1)$$

Sînt posibile următoarele două cazuri :

a)  $H_2$  în exces ( $x > y$ )

b)  $Cl_2$  în exces ( $x < y$ )



Inițial (moli) :

$x \quad y \quad 0$

$x \quad y \quad 0$

Final (moli)

$x - y \quad 0 \quad 2y$

$0 \quad y - x \quad 2x$

Total amestec

(moli) :

$x + y$

$x + y$

$$\bar{M} = \frac{2y \cdot 36,5 + (x - y)2}{x + y} = 28 \cdot 1,55 = 43,4 ; \bar{M} = \frac{2x \cdot 36,5 + (y - x)71}{x + y} = 43,4$$

De unde (pentru ambele cazuri) :

$$2x + 71y = 868 \quad (2)$$

$$x = 8, y = 12 \text{ (clorul în exces)}$$

$$V_{Cl_2} = 22,4y = 268,8 \text{ l} ; V_{H_2} = 22,4x = 179,2 \text{ l}.$$

6. Se produce detonația unui amestec ce conține  $q\%$   $Cl_2$  în volume, restul hidrogen. Care este compoziția volumetrică a amestecului de gaze, obținut în urma reacției ?

R. a)  $q = 50\%$ ,  $HCl\% = 100$  ;

b)  $q > 50\%$ ,  $HCl\% = 2(100 - q)$ ,  $Cl_2\% = 2q - 100$  ;

c)  $q < 50\%$ ,  $HCl\% = 2q$  ;  $H_2\% = 100 - 2q$ .

7. Un volum de 10 l amestec de etan, etilenă și acetilenă cu densitatea relativă față de hidrogen 14,3, este diluat cu hidrogen. Amestecul nou format are densitatea relativă față de hidrogen 7,65. Acest amestec gazos este trecut peste un catalizator de nichel, volumul lui devenind 13 l. Determinați compoziția volumetrică a amestecului inițial. (Volumele sînt măsurate în aceleași condiții de presiune și temperatură).

R. P. Bulgaria 1973.

R. În amestecul inițial sînt  $V_1$  l  $C_2H_6$ ,  $V_2$  l  $C_2H_4$  și  $V_3$  l  $C_2H_2$  :

$$V_1 + V_2 + V_3 = 10 \quad (1)$$



Masa moleculară medie a acestui amestec este :

$$\begin{aligned}\bar{M} &= \sum_{i=1}^3 x_i M_i = \sum_{i=1}^3 \frac{V_i}{V_T} \cdot M_i = \frac{1}{10} \sum_{i=1}^3 V_i M_i = \\ &= \frac{1}{10} (30V_1 + 28V_2 + 26V_3) = 14,3 \cdot 2 = 28,6 \\ 30V_1 + 28V_2 + 26V_3 &= 286\end{aligned}\quad (2)$$

La amestecul inițial se adaugă  $V$  l hidrogen, astfel încît masa moleculară medie a noului amestec devine :

$$\begin{aligned}\bar{M}' &= \frac{30V_1 + 28V_2 + 26V_3 + 2V}{10 + V} = 7,65 \cdot 2 = 15,3 ; \\ 30V_1 + 18V_2 + 26V_3 + 13,3V &= 153.\end{aligned}\quad (3)$$

În prezența nichelului (catalizator) au loc hidrogenăriile totale ale hidrocarburilor nesaturate ( $C_2H_4$  și  $C_2H_2$ ) :



Pentru hidrogenare se consumă  $(V_2 + 2V_3)$  l de hidrogen, volumul amestecului rezultat (format din  $C_2H_6$  și excesul de  $H_2$ ) devenind :

$$\begin{aligned}V_1 + V_2 + V_3 + V - V_2 - 2V_3 &= 13 \\ V_1 - V_3 + V &= 13.\end{aligned}\quad (4)$$

Din ecuațiile de mai sus rezultă  $V_1 = 6$ ,  $V_2 = 1$ ,  $V_3 = 3$ ,  $V = 10$

$$C_2H_6 \% = \frac{V_1}{10} \cdot 100 = 60 ; \quad C_2H_4 \% = 10 ; \quad C_2H_2 \% = 30 \%.$$

8. Hidrogenul, la presiune normală, disociază astfel :

3% la 2 500°C, 15% la 3 000°C și 82% la 4 000°C.

Care este densitatea hidrogenului la fiecare din temperaturile indicate ?

R.  $H_2 \rightleftharpoons 2H$ . Densitatea amestecului  $H_2 + H$  la temperatura  $T$  K este, conform problemei 4.1-18 :

$$\rho_T = \frac{p\bar{M}}{RT} = \frac{p}{RT} \cdot \frac{v_0 M_{A_0}}{v_0 + \alpha \Delta v} = \frac{p}{RT} \cdot \frac{M_{H_2}}{1 + \alpha}.$$

$$\rho_{2773} = 8,54 \cdot 10^{-3} \text{ g/l} ; \quad \rho_{3273} = 6,48 \cdot 10^{-3} \text{ g/l} ; \quad \rho_{4273} = 3,13 \cdot 10^{-3} \text{ g/l}.$$

9. Să se determine formula unei hidruri volatile, cunoscînd densitatea ei în raport cu aerul  $d = 1,176$ .

R. Fie  $\mathcal{R}H_x$  formula hidrurii,  $x$  fiind valența elementului  $\mathcal{R}$ , cu masa atomică  $A$ . Rezultă :  $M_{\mathcal{R}H_x} = A + x = 28,9 \cdot d \approx 34$

$$A = 34 - x$$

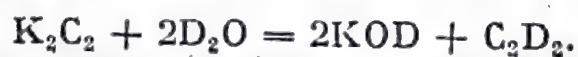
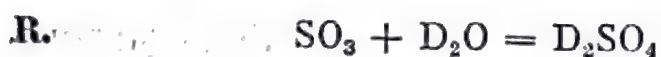
Ținând seama că valența față de hidrogen este maximum 4,  $x \in \{1, 2, 3, 4\}$  și de valorile  $A$  din tabelul periodic, sînt posibile următoarele cazuri: a)  $x = 1$ ,  $A = 33$  (imposibil); b)  $x = 2$ ,  $A = 32$  ( $\mathcal{R} = S$ ), formula hidrurii este  $H_2S$ ; c)  $x = 3$ ,  $A = 31$  ( $\mathcal{R} = P$ ), formula hidrurii este  $PH_3$ ; d)  $x = 4$ ,  $A = 30$  (imposibil).

10. Hidrogenul prezintă trei izotopi mai cunoscuți: protiul  ${}^1_1H$ , deuteriul  $D({}^2_1H)$  și tritiul  $T({}^3_1H)$ . Cîte variante de hidrogen molecular pot exista?

R. Molecula diatomică de hidrogen se poate găsi în următoarele variante izotopice: 1)  $H_2$ ; 2)  $D_2$ ; 3)  $T_2$ ; 4)  $HD$ ; 5)  $HT$ ; 6)  $DT$ .

11. Propuneți cele mai simple metode de obținere a compușilor  $D_2SO_4$ ,  $KOD$ ,  $ND_3$  și  $C_2D_2$  folosind ca singur reactiv deuterat apă grea.

R. P. Bulgaria 1973

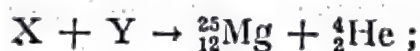


12. Ca rezultat al unei anumite reacții s-au format două substanțe cu masele moleculare 4 și 25. Analizați posibilitatea diverselor variante de răspuns. Scrieți ecuațiile reacțiilor care pot avea loc.

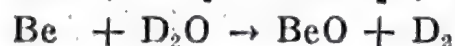
Olimpiadă U.R.S.S.

R. Singurele substanțe cu masa moleculară egală cu 4 sînt: deuteriul ( $D_2$ ), hidrura de tritiu ( $HT$ ) și heliul ( ${}^4_2He$ ). Substanțe cu masele moleculare egale cu 25 trebuie căutate printre combinațiile elementelor cu mase atomice mai mici de 25.

a)  $He$  s-ar putea obține împreună cu izotopul  ${}^{25}_{12}Mg$  dintr-o reacție nucleară (ipotetică):



b) deuteriul se poate obține, analog hidrogenului, din reacțiile:



c) hidrura de tritiu  $HT$  ar putea rezulta dintr-o reacție de schimb izotopic (ipotetică):



## 9. Elementele grupei a VII-a principală (halogenii) și compuşii lor

1. O cantitate de 200 mg minereu oxidic s-a tratat cu un agent fluorurant, transformându-se astfel oxizii în fluoruri. Excesul de reactiv și produsele volatile s-au îndepărtat prin încălzire și s-au obținut 255 mg precipitat uscat. Determinați compoziția procentuală a oxigenului în minereul inițial. Impuritățile căror elemente deranjează desfășurarea acestei analize și de ce?

Olimpiadă U.R.S.S.

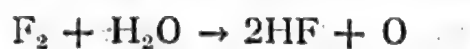
R. În 200 mg minereu oxidic cu  $c\%$  oxigen sînt  $200 \cdot \frac{c}{100} = 2c$  mg oxigen și  $(200 - 2c)$  mg alte elemente. În cursul fluorurării, fiecare atom de oxigen este înlocuit de 2 atomi de fluor. Precipitatul de fluoruri este format din  $(200 - 2c)$  mg elemente și  $255 - (200 - 2c) = (55 + 2c)$  mg de fluor.

oxigen (g)	fluor (g)	
16	2 · 19	$\left  \begin{array}{cc} 16 & 2 \cdot 19 \\ 2c & 55 + 2c \end{array} \right  = 0 ; c = 20\%$
2c	55 + 2c	

Pot să deranjeze determinarea analitică elementele care formează fluoruri volatile (siliciul, sulful, arsenul etc.) și cele care își modifică valența (se oxidează,  $F_2$  fiind un oxidant foarte puternic), de exemplu Fe(II), Mn(II), Sn(II), deoarece în acest caz se încalcă stoichiometria ( $O : F \neq 1 : 2$ ).

2. Un element gazos X reacționează energic cu apa, chiar la temperaturi scăzute, cu degajare de oxigen, amestecat cu ozon. Care este elementul X? Scrieți ecuația reacției care are loc.

R. Elementul care se comportă astfel în reacția cu apă este fluorul :



În reacție se mai formează  $H_2O_2$  ( $H_2O + O \rightarrow H_2O_2$ ), ozonați,  $F_2O$  etc.

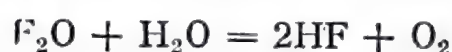
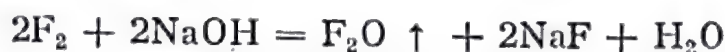


3. Sub acțiunea unui halogen asupra a 400 g soluție 2% de NaO se eliberează un gaz care în interacțiune cu vapori de apă formează 2,24 l oxigen (c.n.). Care halogen și în ce cantitate a intrat în reacție? Scrieți ecuația reacției corespunzătoare.

Olimpiadă U.R.S.S.



Dintre halogeni numai  $F_2$  reacționează cu soluția apoasă de NaOH cu degajare de gaz:

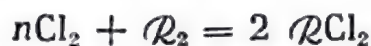


$2F_2O_2$ ; 2,24 l  $O_2$  (0,1 moli) se obțin din 0,2 moli  $F_2$  (7,6 g).

3. O cantitate de clor gazos reacționează complet într-un vas ermetic închis, cu o cantitate de gaz diatomic  $R_2$  în prezența luminii. Să se afle valența elementului  $R$ , știind că presiunea în vas nu se schimbă după reacție.

Olimpiadă 1976

R. Considerînd clorul monovalent, iar elementul  $R$  de valență  $n$ , ecuația reacției este următoarea:



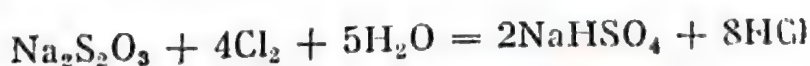
Presiunea fiind constantă după reacție, rezultă că numărul de particule nu s-a modificat,  $\Delta v = 0$ . Rezultă  $n + 1 = 2$ ,  $n = 1$ . Elementul  $R$  este monovalent.

4. Se introduce 1 m<sup>3</sup> amestec gazos ce conține clor (la 1,5 atm și 20°C) în 3 000 cm<sup>3</sup> soluție 0,75M de tiosulfat de sodiu. Întreaga cantitate de tiosulfat se oxidează la sulfat, în timp ce conținutul de clor al amestecului gazos scade la 6,55% în volume. Care a fost conținutul procentual volumetric de clor al amestecului inițial? (Celelalte componente ale amestecului gazos nu reacționează cu  $Na_2S_2O_3$ ).

R. P. Ungară 1975

R. Cei  $n = \frac{pV}{RT} = 62,43$  moli ai amestecului inițial conțin  $n'$  moli  $Cl_2$ .

În soluția de tiosulfat, cei  $3\,000 \cdot \frac{0,75}{1000} = 2,25$  moli  $Na_2S_2O_3$  absorb  $n''$  moli  $Cl_2$ .  
 $= 4 \cdot 2,25 = 9$  moli  $Cl_2$ .



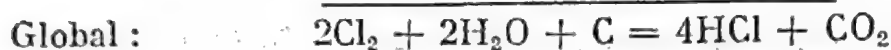
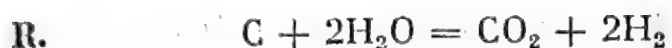
Mai rămân  $(n - n'')$  moli de gaz, ce conține :

$$\text{Cl}_2 \% = \frac{n' - n''}{n - n''} \cdot 100 = 6,55 ; n' \approx 12,5.$$

În amestecul inițial au fost deci :  $\frac{n'}{n} \cdot 100 = 20,02$  procente volumetrice de clor.

5. Cum se obține acid clorhidric concentrat și diluat, având la dispoziție doar clor, coals și apă ?

Olimpiadă U.R.S.S.



Se obține astfel industrial HCl de 14,5%. Pentru obținerea HCl concentrat se distilă soluția de 14,5% în coloane, la  $119^\circ\text{C}$ ; pe la partea superioară a coloanelor curge  $\text{H}_2\text{SO}_4$  98%.

6. Se distilă  $280 \text{ cm}^3$  soluție 14,5% de acid clorhidric (cu densitatea  $1,07 \text{ g/cm}^3$ ). Rezultă  $200 \text{ cm}^3$  de distilat ce conține 10,5% HCl și are densitatea  $1,05 \text{ g/cm}^3$ . Ce concentrație procentuală are soluția rămasă în balon ? (Se neglijează cantitatea de soluție rămasă pe pereții refrigerentului.)

R. P. Ungară 1970

R.  $c = 23,875\%$ .

7. Credeți că acțiunea acidă a HCl este mai puternică în stare gazoasă sau în soluție apoasă ? Explicați de ce.

R. În soluție, unde acidul clorhidric (substanță covalentă) este dissociat în ioni  $\text{H}^+$  și  $\text{Cl}^-$ .

8. Pentru a stabili compoziția unei soluții care conține HCl și NaCl se procedează astfel : 1,6 g din soluție se neutralizează cu  $65 \text{ cm}^3$  soluție 0,1 N de NaOH, după care în soluția neutră rezultată, se determină ionul clorură prin metoda argentometrică, folosindu-se  $80,4 \text{ cm}^3$  soluție 0,1 N de  $\text{AgNO}_3$ . Calculați concentrația procentuală în HCl și NaCl a soluției inițiale.

R. D. Germană 1976

R. În 1,6 g soluție inițială sînt  $x$  moli HCl și  $y$  moli NaCl, restul fiind apă. Din reacția HCl cu NaOH rezultă :

$$x = 65 \cdot \frac{0,1}{1000} = 65 \cdot 10^{-4} \text{ moli NaCl} \quad (1)$$

Soluția obținută după neutralizare conține  $(x + y)$  moli NaCl, ce vor reacționa ( $\text{NaCl} + \text{AgNO}_3 = \text{AgCl} + \text{NaNO}_3$ ) cu :

$$x + y = 80,4 \cdot \frac{0,1}{1000} \text{ vali (= moli) de AgNO}_3 \quad (2)$$

$$\text{HCl}\% = \frac{36,5x}{1,6} \cdot 100 = 14,82; \text{NaCl}\% = \frac{58,5y}{1,6} \cdot 100 = 5,63.$$

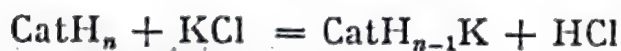
9. 100 mg amestec de NaCl și KCl se dizolvă în apă iar soluția obținută se trece peste un schimbător de cationi. Acidul rezultat se titrează cu 14,52 cm<sup>3</sup> soluție 0,1 N de NaOH. Ce compoziție masică a avut amestecul de cloruri ?

R. D. Germană 1976

R. Amestecul conține  $x$  moli NaCl și  $y$  moli KCl :

$$58,5x + 74,5y = 0,1 \quad (1)$$

La trecerea soluției de cloruri peste rășina schimbătoare de cationi, cationii  $\text{Na}^+$  și  $\text{K}^+$  sint înlocuiți prin ioni de hidrogen  $\text{H}^+$  :



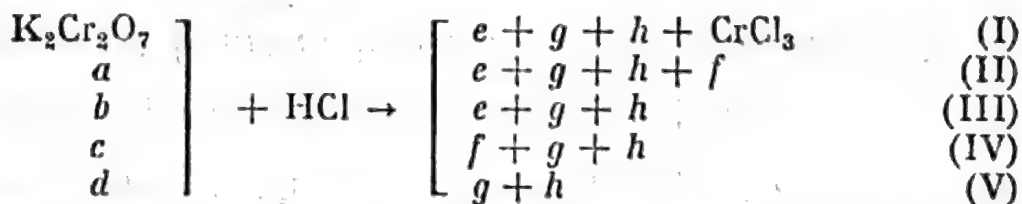
Prin acest proces se obțin :

$$x + y = 14,52 \cdot \frac{0,1}{1000} \text{ moli de HCl} \quad (2)$$

Din ecuațiile (1) și (2) rezultă :  $x = 5,1087 \cdot 10^{-4}$ ;  $y = 9,4112 \cdot 10^{-4}$ .

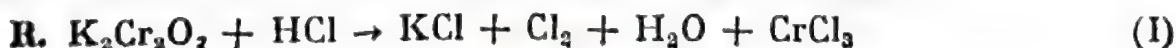
$$\text{NaCl}\% = \frac{58,5x}{0,1} \cdot 100 = 29,88; \text{KCl}\% = \frac{74,5y}{0,1} \cdot 100 = 70,11.$$

10. Se consideră următoarele reacții :



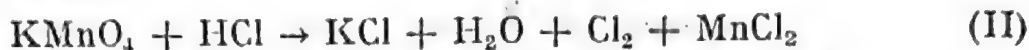
Să se identifice substanțele notate cu literele  $a, b, c, d, e, f, g$  și  $h$ , scriind ecuațiile reacțiilor cuprinse în schemă.

Olimpiadă 1974

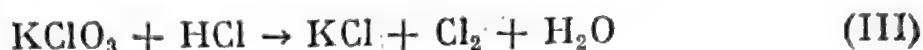




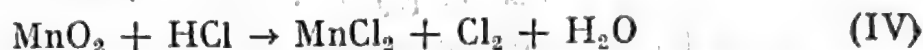
Din reacția substanței *a* cu HCl se obține o substanță *f* și de asemenea KCl, Cl<sub>2</sub> și H<sub>2</sub>O. *a* este deci un oxidant care trebuie să conțină în moleculă atomi de K și O, iar în urma reacției cu HCl să formeze 4 produși,  $a = \text{KMnO}_4$ :



Substanța *b* este un oxidant ce conține K și O, eventual și Cl.  $b = \text{KClO}_3$ :



*c* conține Mn și O:  $\text{MnO}_2$



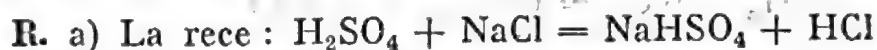
Din compararea reacției (II) cu reacția (IV) rezultă că *e* este KCl iar *g* și *h*, Cl<sub>2</sub> și H<sub>2</sub>O. *d* nu poate să fie decât oxigenul:



11. Prin acțiunea la rece a acidului sulfuric asupra unui exces de NaCl anhidru, se eliberează 56 l de produs gazos (c.n.). Dacă după încetarea reacției se încălzește amestecul substanțelor solide, se degajă un produs gazos, care, trecut prin 5 l soluție 0,5 N de AgNO<sub>3</sub> antrenează precipitarea completă a ionului Ag<sup>+</sup>;

a) scrieți ecuațiile reacțiilor ce au loc la rece și în timpul încălzirii; b) Calculați cantitatea de NaCl (în g) utilizată în cele două etape.

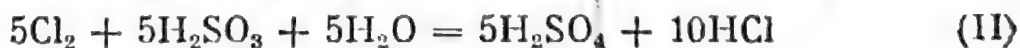
R. P. Polonă 1978



b) În ambele etape s-au utilizat  $5 \cdot 58,5 = 292,5 \text{ g NaCl}$

12. 31,6 g permanganat de potasiu au reacționat complet cu HCl concentrat. Produsul gazos al reacției se consumă în întregime, în reacție cu 625 cm<sup>3</sup> soluție 0,8 M de H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Determinați concentrația ionilor de hidrogen în soluția obținută prin reacția gazului cu H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Ce volum de soluție 36% de HCl ( $\rho = 1,18 \text{ g/cm}^3$ ) este necesar în reacția cu permanganatul de potasiu?

Olimpiadă U.R.S.S.



Intră în reacție  $\frac{31,6}{158} = 0,2$  moli  $\text{KMnO}_4$ ; în soluția de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sînt  $0,625 \cdot 0,8 = 0,5$  moli H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. În urma reacției (II) se obțin 0,5 moli H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> și 0,1 moli HCl. Neglijînd creșterea de volum a soluției ca urmare a reacției (II), se poate spune că soluția este 0,8 M față de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> și 1,6 M față de HCl. Considerînd acizii total disociați în soluția diluată, rezultă

că în soluția finală sînt :  $[H^+] = 2 \cdot 0,8 + 1,6 = 3,2$  ion-g/l. Conform ecuației (I), în reacția cu 0,2 moli  $KMnO_4$  intră 1,6 moli  $HCl$ , ce se vor găsi în  $\frac{1,6}{11,6} \cdot 1\,000 = 137$  cm<sup>3</sup> soluție.

$$c_M = \frac{10\rho c_p}{M} = 11,6 \text{ moli/l.}$$

13. Pentru determinarea formulei unui oxid al clorului s-a procedat astfel (Gay-Lussac) : gazul aflat într-un tub capilar s-a încălzit, obținându-se astfel descompunerea lui, fără explozie, în elemente. Clorul a fost absorbit de potasă, după care oxigenul rămas a fost transvazat într-un tub și măsurat. S-a găsit astfel că 100 volume de gaz studiat conțin 32,9 volume de clor și 67,1 volume de oxigen. Densitatea vaporilor gazului la 10,5°C este 34,5 în raport cu hidrogenul. Găsiți formula gazului supus analizei și scrieți reacția lui de dizolvare în alcalii.

R. Fie  $Cl_xO_y$  formula oxidului ( $x, y \in \mathbb{N}$ ). Amestecul gazos obținut la descompunere conține clor și oxigen în aceeași proporție cu cea care există în compusul supus analizei :

$$\frac{V_m \cdot x}{V_m \cdot y} = \frac{x}{y} = \frac{32,9}{67,1} \quad (1)$$

Cunoscînd densitatea, se poate calcula masa moleculară a oxidului :

$$d_{H_2} = \frac{M}{2} = \frac{35,5x + 16y}{2} = 34,5 \quad (2)$$

Din (1) și (2) rezultă  $x \approx 1$  și  $y \approx 2$ . Gazul este  $ClO_2$ .



14. În natură bromul, cu masa atomică 79,92, se prezintă ca un amestec de izotopi. Știind că cei doi izotopi au masele atomice 79 și respectiv 81, să se determine compoziția procentuală a amestecului.

Olimpiadă 1975

R. 54%  $^{79}Br$  și 46%  $^{81}Br$ .

15. La o soluție ce conține 1,600 g  $KBr$  s-au adăugat 5 g brom brut, conținînd ca impuritate clor. După evaporarea amestecului, s-au obținut 1,155 g reziduu solid. Determinați conținutul procentual de clor în preparatul de brom brut.

Olimpiadă U.R.S.S.

R. În 5 g brom brut sînt  $x$  moli de clor. La încălzirea KBr cu bromul brut are loc reacția :



Inițial (moli) :  $n = \frac{1,6}{119}$                        $x$                       0                      0

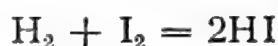
Final (moli) :                       $n - 2x$                       0                       $2x$                        $x$

Reziduul solid, format din KBr și KCl (bromul se volatilizează) are masa :

$$119(n - 2x) + 74,5 \cdot 2x = 1,155 \text{ g}; x = 5 \cdot 10^{-3} \text{ moli.}$$

Bromul brut conține deci :  $\text{Cl}_2\% = \frac{71x}{5} \cdot 100 = 7,1.$

#### 16. Constanta de echilibru a reacției



este 70,0 la 600°C. 1) Cîte procente din iodul introdus sînt transformate pînă la atingerea echilibrului, dacă reactanții sînt amestecați într-un raport molar de : a) 1 : 1 ; b) 2 : 1 ; 2) Cîți moli de  $\text{H}_2$  trebuie amestecați cu un mol  $\text{I}_2$  pentru a asigura transformarea iodului inițial în acid iodhidric în proporție de 99%, după atingerea echilibrului la 600°C ?

Olimpiada Internațională de Chimie 1975

R. Fie  $n : 1$  raportul molar inițial  $\text{H}_2 : \text{I}_2$  și  $\lambda$  gradul de transformare.

Reacția :  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$

La echilibru (moli) :  $n - \lambda$                        $1 - \lambda$                        $2\lambda$

Total amestec în echilibru  
(moli) :  $n + 1$

$$K = \frac{x_{\text{HI}}^2}{x_{\text{H}_2} \cdot x_{\text{I}_2}} = \frac{\left(\frac{2\lambda}{n+1}\right)^2}{\frac{n-\lambda}{n+1} \cdot \frac{1-\lambda}{n+1}} = \frac{4\lambda^2}{(n-\lambda)(1-\lambda)} = 70$$

$$1) \text{ a) } n = 1; K = \frac{4\lambda^2}{(1-\lambda)^2} = 70; \lambda = \frac{35 - \sqrt{70}}{33} = 0,8071 \text{ (80,71\%)}$$

$$\text{b) } n = 2; K = \frac{4\lambda^2}{(2-\lambda)(1-\lambda)} = 70; \lambda = \frac{105 - \sqrt{1785}}{66} = 0,9507 \text{ (95,07\%)}$$

$$2) \lambda = 0,99; K = 70 = \frac{4 \cdot (0,99)^2}{(n - 0,99)(1 - 0,99)}; n = 6,59.$$



17. La determinarea masei moleculare a unei halogenuri de amoniu prin metoda Victor-Mayer s-a obținut o densitate a vaporilor față de aer, la temperaturi ridicate,  $d = 0,9$ . Să se determine formula compusului și să se dea toate explicațiile necesare.

R. Formula halogenurii de amoniu este  $\text{NH}_4\text{X}$ , cu masa moleculară :

$$M = 14 + 4 + A = 18 + A \quad (1)$$

Valoarea experimentală este

$$M' = 28,9 \cdot d = 26,01 \quad (2)$$

Egalind (1) cu (2) se obține  $A = M' - 18 \cong 8$ . Rezultatul este evident eronat, dat fiind că cel mai ușor halogen, fluorul, are masa atomică 19. O explicație posibilă a rezultatului experimental ar fi disocierea halogenurii la aceea temperatură :



Masa moleculară medie a amestecului gazos  $\text{NH}_4\text{X} + \text{NH}_3 + \text{HX}$  este

$$\bar{M} = M' = \frac{M}{1 + \alpha} \quad (\text{vezi problema 4.1.-18})$$

De unde :

$$\alpha = \frac{M - 26}{26} \quad (3)$$

Cum însă  $\alpha \in (0, 1]$  rezultă condiția :

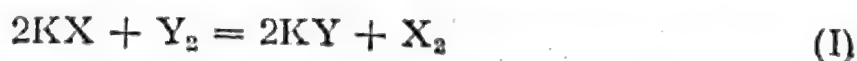
$$0 < \frac{M - 26}{26} \leq 1 \quad (4)$$

$$8 < A \leq 34 \quad (5)$$

Inegalitatea (5) este verificată numai de fluor, cu  $A = 19$  ( $M = 37$ )

$$\alpha = \frac{37 - 26}{26} = 0,4230 \quad (42,30\%).$$

18. Halogenul  $\text{X}_2$  reacționează cu halogenura de potasiu  $\text{KY}$  după ecuația :



iar cu  $\text{KOH}$ , la rece, după ecuația :

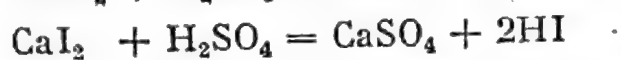
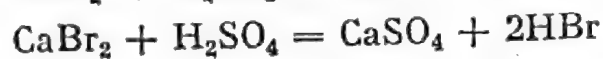


Soluția de halogen  $\text{Y}_2$  în sulfură de carbon are o culoare maron. Care sînt halogenii notați cu  $\text{X}$  și  $\text{Y}$  ?

R. S. Cehoslovacă 1977

R. X nu poate fi fluorul, care nu formează oxoacizi de tipul HFO. De asemenea, X nu poate fi iodul, care nu ar putea înlocui clorul sau bromul din sărurile lor (reactivitatea halogenilor scade în grupă de la fluor la iod). Deci există posibilitățile ( $X = \text{Cl}$ ,  $Y = \text{Br}$  sau  $\text{I}$ ) sau ( $X = \text{Br}$ ,  $Y = \text{I}$ ). După culoarea soluției de  $\text{CS}_2$  se identifică  $Y = \text{brom}$ . Mai reactiv decât bromul este clorul,  $X = \text{Cl}$ .

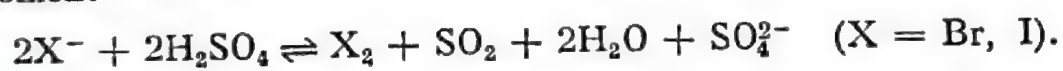
19. Se dau ecuațiile :



Arătați dacă vreuna din ele este imposibilă și, dacă este cazul, explicați de ce.

Olimpiadă 1973

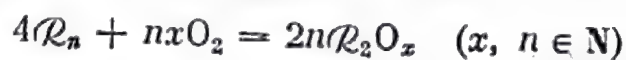
R. HBr și HI nu se pot obține prin tratarea bromurilor, respectiv iodurilor, cu acizii concentrați  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sau  $\text{HNO}_3$  din cauza oxidării lor la element :



## 10. Elementele grupei a VI-a principală și compuşii lor

1. Într-un vas ermetic închis se aprinde un amestec stoichiometric de element gazos și oxigen. După răcire la temperatura inițială, presiunea din vas scade la  $\frac{2}{3}$  din valoarea inițială. Determinați valența elementului și numărul de atomi din moleculă.

R. Fie  $x$  valența elementului  $R$  și  $n$  numărul de atomi din moleculă. Ecuația reacției de ardere este :



(Deoarece, avînd cantități inițiale stoichiometrice, presiunea nu scade la zero, rezultă că oxidul format este gazos în condițiile date).

Inițial :  $p_1 V = aRT$  ;      Final :  $p_2 V = bRT$

Rezultă :  $\frac{p_2}{p_1} = \frac{b}{a} = \frac{2}{3}$

Gazele fiind inițial în raport stoichiometric, rezultă :

$$\frac{b}{a} = \frac{2n}{4 + nx} = \frac{2}{3}$$

$$x = 3 - \frac{4}{n} \quad (1)$$

Singurele perechi de numere naturale care verifică ecuația (1) sînt :

$$n = 2, x = 1 \text{ și } n = 4, x = 2.$$

2. Un recipient de sticlă plin cu oxigen ozonizat cîntărește cu  $a$  mg mai mult decît cînd este plin cu oxigen pur ( $0^\circ\text{C}$ , 1 atm). Prin trecerea oxigenului ozonizat din recipient peste esență de terebentină se observă o scădere a volumului cu  $V$  cm<sup>3</sup>. Pentru valorile experimentale obținute de Ladenburg :  $a = 16,3$  mg și  $V = 26$  cm<sup>3</sup>, determinați masa moleculară și formula ozonului.

R. Diferența de masă a recipientului rezultă din faptul că unele molecule de oxigen sînt înlocuite în oxigenul ozonizat cu un număr echivalent (aceeași presiune) de molecule de ozon. Terebentina absoarbe



ozonul din oxigenul ozonizat. Masa a  $V \text{ cm}^3$  de ozon este :  $(V\rho_{\text{O}_3}^0 + a) \text{ mg}$ , de unde rezultă densitatea sa :

$$\rho_{\text{ozon}}^0 = \frac{V \cdot \rho_{\text{O}_3}^0 + a}{V} = \rho_{\text{O}_3}^0 + \frac{a}{V} \quad (\text{mg/cm}^3)$$

și imediat masa sa moleculară :

$$M_{\text{ozon}} = 22,4 \cdot \rho_{\text{ozon}}^0 = 22,4 \left( \rho_{\text{O}_3}^0 + \frac{a}{V} \right) = 48,3$$

Fie  $\text{O}_x$  formula ozonului ( $x \in \mathbb{N}$ ). Masa sa moleculară este :  $16 \cdot x = 48,3$

$$x \approx 3 \quad (\text{O}_3)$$

3. Un ozonizator produce gaze cu densitatea  $\rho = 1,452 \text{ g/l}$  ( $0^\circ\text{C}$  și  $1 \text{ atm}$ ). Care este randamentul reacției de obținere a ozonului ?

R. La  $0^\circ\text{C}$  și  $1 \text{ atm}$ , masa moleculară medie a amestecului  $\text{O}_2 + \text{O}_3$  este  $M = 22,4 \cdot \rho = \frac{3 \cdot 32}{3 - \alpha}$  (vezi problema 4.1-18 pentru  $v_0 = 3$ ,  $v_1 = 2$ ,  $\Delta v = -1$ ). De unde :

$$\alpha = \eta = \frac{3(22,4\rho - 32)}{22,4\rho} = 0,0484 \quad (4,84\%).$$

4. Din  $V_1 \text{ l}$  oxigen pur se obțin prin iradiere cu raze ultraviolete  $V_2$  litri oxigen ozonizat. Se cere : a) randamentul reacției ; b) volumul ozonului format ; c) densitatea ( $\text{g/l}$ ) a oxigenului ozonizat. Aplicație numerică :  $V_1 = 2 \text{ l}$  ;  $V_2 = 1,2 \text{ l}$ . Volumele sînt măsurate în condiții normale.

R. a) *Reacția :*

$3\text{O}_2$	$\rightleftharpoons$	$2\text{O}_3$
$V_1$		0
$- V_1 - x$		$\frac{2}{3} x$

*Total amestec în echilibru (l):*  $V_1 - \frac{x}{3} = V_2$  ;  $x = 3(V_1 - V_2)$

$$\eta\% = \frac{x}{V_1} \cdot 100 = \frac{3(V_1 - V_2)}{V_1} \cdot 100 = 12.$$

b)  $V_{\text{O}_3} = \frac{2}{3} \cdot x = 2(V_1 - V_2) = 0,16 \text{ l}$ .

c) Frațiile molare în oxigenul ozonizat sînt :

$$x_{\text{O}_2} = \frac{V_1 - x}{V_1} = \frac{3V_1 - 2V_1}{V_1} ; x_{\text{O}_3} = \frac{\frac{2}{3} x}{V_1} = \frac{2(V_1 - V_2)}{V_1}$$

$$\bar{\rho}^0 = x_{\text{O}_2} \cdot \rho_{\text{O}_2}^0 + x_{\text{O}_3} \cdot \rho_{\text{O}_3}^0 = \frac{1}{0,7} \cdot \frac{V_1}{V_1} = 2,38 \text{ g/l} \left( \rho_{\text{O}_2}^0 = \frac{32}{22,4} , \rho_{\text{O}_3}^0 = \frac{48}{22,4} \right)$$

5. Cum se modifică presiunea într-un sistem izolat la transformarea completă a ozonului în oxigen la  $t = 527^\circ\text{C}$ , dacă la formarea unei molecule-gram de ozon din oxigen se consumă  $q = 34$  kcal, iar căldura specifică a oxigenului la volum constant este  $c_v = 5$  cal/mol·grad?

Olimpiadă U.R.S.S.

R. Prin definiție, un sistem izolat nu schimbă cu mediul înconjurător nici căldură nici substanță și are volumul constant. Notății:  $V$  — volumul sistemului,  $m$  — masa ozonului,  $p_1$  — presiunea ozonului,  $p_2$  — presiunea oxigenului,  $T_1$  — temperatura inițială,  $T_2$  — temperatura finală.

Ecuatiile de stare sînt:

$$\text{Inițial, pentru ozon:} \quad p_1 V = \frac{m}{M_{\text{O}_3}} RT_1 \quad (1)$$

$$\text{Final, pentru oxigen:} \quad p_2 V = \frac{m}{M_{\text{O}_2}} RT_2 \quad (2)$$

Căldura degajată din reacția  $\text{O}_3 = \frac{3}{2} \text{O}_2$  ( $-q$  cal/mol), este preluată de oxigenul format, care își mărește temperatura de la  $T_1$  la  $T_2$ :

$$\frac{m}{T_{\text{O}_2}} q = \frac{m}{M_{\text{O}_2}} c_v (T_2 - T_1) \quad (3)$$

Din relațiile (1), (2), (3) se obține:

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{q}{cT_1} + \frac{M_{\text{O}_3}}{M_{\text{O}_2}} \approx 10.$$

Presiunea în sistem crește de 10 ori.

6. Ținînd seama de izotopii pe care-i prezintă hidrogenul și oxigenul, scrieți formulele tuturor felurilor de „apă” posibile.

R. Izotopii hidrogenului sînt:  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^3\text{H}$ . Izotopii oxigenului sînt:  $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ . Formula apei este de tipul  $\text{HOH}'$ , unde H și H' sînt izotopi ai hidrogenului, iar O un izotop al oxigenului. Notînd izotopii numai prin numerele lor de msă, sînt posibile următoarele 18 cazuri:

1—16—1	1—17—1	1—18—1
1—16—2	1—17—2	1—18—2
1—16—3	1—17—3	1—18—3
2—16—2	2—17—2	2—18—2
2—16—3	2—17—3	2—18—3
3—16—3	3—17—3	3—18—3

De exemplu formulei 1—16—2 îi corespunde  $^1\text{H}^{16}\text{O}^2\text{H}$ .

7. Analiza unei ape naturale a condus la următoarele rezultate (in mg/l):  $91,4 \text{ Ca}^{2+}$ ;  $18,7 \text{ Mg}^{2+}$ ;  $325,7 \text{ HCO}_3^-$ ;  $72,0 \text{ SO}_4^{2-}$ . Se cere: a) conținutul de ioni  $\text{Na}^+$  (mg/l), presupunând că soluția conține numai cationii  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  și  $\text{Mg}^{2+}$ ; b) conținutul de săruri (mvali/l) al acestei probe de apă.

R. S. România 1974

R. Apa naturală conține (în milion-g/l):  $\frac{91,4}{40} \text{ Ca}^{2+}$ ,  $\frac{18,7}{24} \text{ Mg}^{2+}$ ,  $\frac{m}{23} \text{ Na}^+$ ,  $\frac{325,7}{61} \text{ HCO}_3^-$  și  $\frac{72}{96} \text{ SO}_4^{2-}$ . Pentru ca soluția să fie neutră din punct de vedere electric, trebuie ca numărul sarcinilor pozitive (al cationilor) să fie egal cu numărul sarcinilor negative (al anionilor):

$$2 \cdot \frac{51,4}{40} + 2 \cdot \frac{18,7}{24} + \frac{m}{23} = \frac{325,7}{61} + 2 \cdot \frac{72}{96}; m = 16,35 \text{ mg};$$

b) conform problemei 2.3-8, echivalentul-gram mediu al sărurilor din apa naturală este:  $\bar{E}(\text{sare}) = \bar{E}(\text{cationi}) + \bar{E}(\text{anioni})$ . Deci 1 val sare conține 1 val de cationi și 1 val de anioni:

nr. vali sare = nr. vali cationi = nr. vali anioni.

$$\text{nr. vali sare} = \text{nr. vali anioni} \Rightarrow \frac{325,7}{61} + \frac{72}{48} = 6,839 \text{ (mvali/l)}.$$

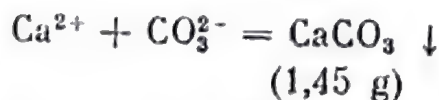
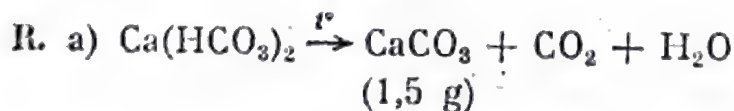
8. 7,5 l apă au fost încălziți la fierbere. După răcire, depunerea obținută a fost filtrată și uscată, cântărind 1,5 g. Peste 7,25 l de filtrat s-a adăugat un exces de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  pînă la obținerea unei reacții puternic alcaline, rezultînd un precipitat care filtrat și uscat cîntărește 1,45 g.

a) să se scrie ecuațiile reacțiilor care au loc;

b) să se calculeze duritatea temporară și permanentă a apei analizate.

(Se presupune că apa conține numai săruri de calciu.)

R. P. Polonă 1978



b)  $\text{CaCO}_3$  (mg)       $\text{CaO}$  (mg)

$$\begin{vmatrix} 100 \\ 1500 \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} 56 \\ x \end{vmatrix} = 0, x = 840 \text{ mg}$$



La 1 l de apă dură revin  $\frac{840}{7,5} = 112$  mg CaO.

Deci duritatea temporară a apei este

$$d_t = 11,2^\circ$$

$$1\,450 \text{ mg CaCO}_3 \leftrightarrow \frac{56}{100} \cdot 1\,450 = 812 \text{ mg CaO}$$

$$d_p = \frac{1}{7,25} \cdot \frac{1}{10} \cdot 812 = 11,2^\circ$$

9. Pentru precipitarea completă a sărurilor care cauzează duritatea apei se folosesc 12,5 g de săpun (format din stearat și palmitat de sodiu) pentru 8 l apă cu  $15^\circ$  de duritate. Cite procente de stearat de sodiu conține săpunul?

R. P. Ungară 1975

R. 8 l apă dură conțin  $8 \cdot 15 \cdot 10 = 1\,200$  mg CaO adică  $\frac{1200}{56} = 21,428 \cdot 10^{-3}$  moli CaO (ce conțin  $21,428 \cdot 10^{-3}$  ion-g  $\text{Ca}^{2+}$ ); 12,5 g săpun conțin  $x$  moli  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$  și  $y$  moli  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa}$ :

$$306x + 278y = 12,5 \quad (1)$$



Se precipită:

$$\frac{x}{2} + \frac{y}{2} = 21,428 \cdot 10^{-3} \text{ ion-g } \text{Ca}^{2+} \quad (2)$$

Rezultă

$$x = 20,731 \cdot 10^{-3}; y = 22,125 \cdot 10^{-3}.$$

$$\text{Stearat } \% = \frac{306x}{12,5} \cdot 100 = 50,75; \quad \text{palmitat } \% = \frac{278y}{12,5} \cdot 100 = 49,20.$$

10. 5 000 m<sup>3</sup> apă de  $15^\circ$  duritate sînt dedurizate complet cu ajutorul schimbătorilor de ioni cu Na. Cîți m<sup>3</sup> de soluție 26% de NaCl, cu densitatea 1 200 kg/m<sup>3</sup>, se consumă pentru a regenera schimbătorul de ioni, dacă este necesar un exces dublu de soluție regeneratoare?

R. P. Ungară 1970

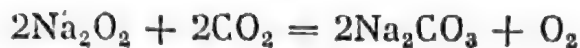
R. 100,4 m<sup>3</sup>.

11. Printr-o țevă umplută cu  $\text{Na}_2\text{O}_2$  s-a trecut 1 l (c.n.) amestec de gaze, conținînd în volume 15%  $\text{O}_2$ , 75%  $\text{N}_2$  și 10%  $\text{CO}_2$ . Ca rezultat al reacției unuia dintre gazele amestecului dat cu  $\text{Na}_2\text{O}_2$  s-a format

o sare și s-a degajat un gaz. Scrieți ecuația reacției și determinați compoziția în volume a amestecului gazos final.

Olimpiadă U.R.S.S.

R. Dintre gazele amestecului inițial numai  $\text{CO}_2$  poate reacționa cu  $\text{Na}_2\text{O}_2$ :



În amestecul inițial sînt 0,15 l  $\text{O}_2$ , 0,75 l  $\text{N}_2$  și 0,1 l  $\text{CO}_2$ . Din 0,1 l  $\text{CO}_2$  se degajă 0,05 l  $\text{O}_2$ . Deci amestecul final conține 0,75 l  $\text{N}_2$  și  $0,15 + 0,05 = 0,20$  l  $\text{O}_2$ .

$$\text{N}_2\% = \frac{0,75}{0,75 + 0,20} \cdot 100 = 79; \quad \text{O}_2\% = \frac{0,20}{0,95} \cdot 100 = 21.$$

12. O soluție formată din 1,6 g sulf în 50 g sulfură de carbon are un punct de fierbere cu  $0,298^\circ\text{C}$  mai ridicat decît al solventului pur. Să se determine numărul de atomi dintr-o moleculă de sulf. Se dă constanta ebullioscopică a sulfurii de carbon  $K_e = 2,47$ .

R. Masa moleculară a sulfului  $S_x$  este:

$$M = K_e \cdot \frac{1000}{t} \cdot \frac{g_d}{g_s} = 254,49$$

Rezultă relația:

$$32 \cdot x = 254,49; \quad x \approx 8(S_8).$$

13. Să se calculeze densitatea vaporilor de sulf (g/l) la  $450^\circ\text{C}$  și la  $850^\circ\text{C}$ , la presiunea de 1 atm.

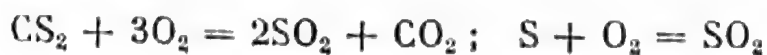
Olimpiadă 1974

R. La  $450^\circ\text{C}$  vaporii de sulf conțin molecule  $S_8$ , la  $850^\circ\text{C}$  sînt formați din  $S_2$ :

$$\rho^{450^\circ\text{C}} = \frac{pM}{RT} = \frac{1 \cdot 8 \cdot 32}{0,082 \cdot 723} = 4,318 \text{ g/l}; \quad \rho^{850^\circ\text{C}} = 0,695 \text{ g/l}.$$

14. Se arde o soluție de sulf în sulfură de carbon saturată la  $40^\circ\text{C}$ , rezultînd un amestec gazos care conține  $q = 76,12\%$  dioxid de sulf în volume. Determinați solubilitatea sulfului în sulfura de carbon la temperatura indicată. (Pentru ardere s-a folosit o cantitate stoichiometrică de oxigen).

R. Fie  $x$  solubilitatea sulfului; înseamnă că 100 g  $\text{CS}_2$  ( $n_1 = \frac{100}{76}$  moli) dizolvă la  $40^\circ\text{C}$   $x$  grame sulf ( $n_2 = \frac{x}{32}$  at-g). La arderea soluției saturate au loc reacțiile:



Se obțin astfel  $(3n_1 + n_2)$  moli amestec gazos, din care  $(2n_1 + n_2)$  moli sînt  $\text{SO}_2$ :

$$\text{SO}_2 \% = \frac{2n_1 + n_2}{3n_1 + n_2} \cdot 100 = q$$

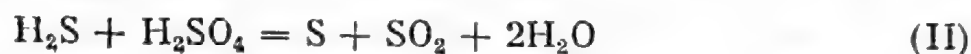
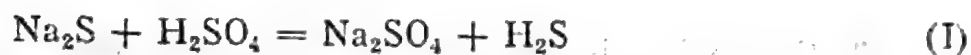
De unde :

$$x = 32 \cdot n_2 = \frac{3200}{76} \cdot \frac{(3q - 200)}{100 - p} = 50 \text{ g S/100 g CS}_2.$$

15. O cantitate de 27,3 g  $\text{Na}_2\text{S}$  s-a tratat cu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  în exces. Din reacție s-au eliberat  $x$  moli S,  $y$  moli  $\text{H}_2\text{S}$  și  $z$  moli  $\text{SO}_2$ . După filtrare, spălare și uscare, cantitatea de  $x$  moli S a fost supusă arderii dînd 3,92 l  $\text{SO}_2$  (c.n.). Calculați cantitățile  $x$  și  $y$  și procente de  $\text{Na}_2\text{S}$  transformate în  $\text{H}_2\text{S}$  și respectiv S.

R. P. Polonă 1978

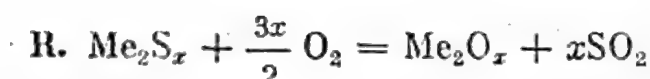
R. Reacții :



50% din  $\text{Na}_2\text{S}$  s-a transformat în  $\text{H}_2\text{S}$ , 50% în S.

16. O cantitate de 19 g de sulfură metalică este transformată în 15,8 g oxid. În cursul procesului valența metalului nu se modifică. Cîte procente de metal a conținut sulfura inițială ?

R. P. Ungară 1970



Sulfura conține :

$$\text{Me \%} = \frac{2A}{2A + 32x} \cdot 100 \quad (1)$$

și

$$\text{S \%} = \frac{32x}{2A + 32x} \cdot 100 \quad (2)$$

Din stoichiometria reacției rezultă :

$$\frac{m_{\text{oxid}}}{m_{\text{sulfura}}} = \frac{2A + 16x}{2A + 32x} = \frac{15,8}{19}; \quad \frac{2A + 16x - 2A - 32x}{2A + 32x} = \frac{15,8 - 19}{19};$$

$$-\frac{16x}{2A + 32x} = -\frac{3,2}{19} \mid (-200); \quad \frac{32x}{2A + 32x} \cdot 100 = \frac{640}{19} = 33,67 = \text{S \%};$$

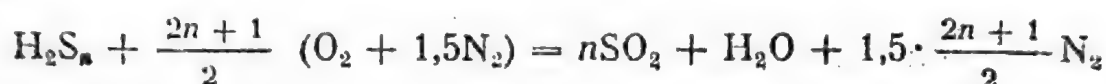
$$\text{Me \%} = 100 - \text{S \%} = 66,33.$$



17. Care este valoarea medie a lui  $n$  într-un amestec de polisulfuri de hidrogen cu formulele  $H_2S_n$  % ? Prin aprinderea acestui amestec în cantitatea stoichiometrică de „aer” îmbogățit până la 40% volume cu oxigen, se formează 9 moli de azot și 5 moli anhidridă sulfuroasă.

R. P. Ungară 1975

R. În „aerul” îmbogățit există raportul volumetric (= molar)  $N_2 : O_2 = 40 : 60 = 1 : 1,5$ . Reacția de ardere a  $H_2S$  în acest „aer” este :



Cunoscându-se raportul molar

$$N_2 : SO_2 = \frac{0,75(2n+1)}{n} = \frac{9}{5},$$

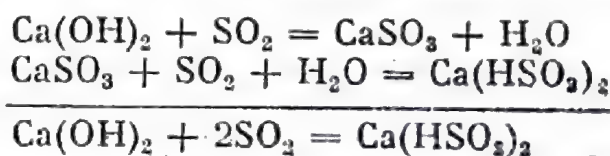
rezultă :

$$n = 2,5.$$

18. Câți moli și litri (c.n.) de  $SO_2$  pot fi absorbiți de o soluție conținând 7,4 g  $Ca(OH)_2$  ?

Olimpiadă U.R.S.S

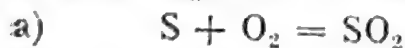
R. În exces de  $SO_2$  au loc reacțiile :



Pot fi absorbiți, conform ecuației globale de mai sus, 0,2 moli  $SO_2$  (4,48 l).

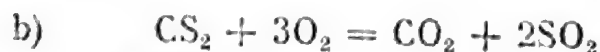
19. Care este concentrația maximă posibilă de  $SO_2$  într-o cameră în care se arde : a) sulf ; b)  $CS_2$ .

R. Concentrația maximă de  $SO_2$  se obține atunci când în procesul arderii se consumă tot oxigenul conținut în aerul din cameră (20%  $O_2$  și 80%  $N_2$ ). Fie  $V$  volumul camerei (al aerului din cameră).



Din  $V/5$  l  $O_2$  se obțin tot  $V/5$  l  $SO_2$ , deci

$$SO_2 \% \text{ maxim} = 20$$



Din  $V/5$  l  $O_2$  se obțin  $V/15$  l  $CO_2$  și  $2V/15$  l  $SO_2$ . Volumul total al amestecului gazos  $CO_2 + SO_2 + N_2$  este :

$$\frac{V}{15} + \frac{2V}{15} + \frac{4V}{5} = V; \quad SO_2 \% \text{ maxim} = \frac{\frac{2V}{15}}{V} \cdot 100 = 13,33.$$

20. O uzină fabrică zilnic, prin procedeul de contact, 20 tone de acid sulfuric cu 20%  $\text{SO}_3$ . Pirită utilizată conține 4% impurități fixe nesulfuroase și cuprinde după ardere 1% sulf sub formă de pirită ne-arsă. Știind că randamentul reacției catalitice este de 94%, se cer următoarele: a) care este proporția de  $\text{FeS}_2$  arsă efectiv? b) care este consumul zilnic de pirită? c) ce volum minim de aer (c.n.) trebuie trimis în cuptor pentru 1 kg de pirită, pentru a obține un amestec gazos atât de bogat în oxigen încât să permită ulterior oxidarea totală a  $\text{SO}_2$ ?

Probă de selecție pentru O.I.Ch. 1972

R. a) Folosind rezultatul problemei 2.4.-7 pentru  $c = 96$  și  $p = 1$  se obține:

$$\eta = \frac{1,6c - 3p}{c(160 - p)} \cdot 10^4 = 98,66\%$$

b) 20 tone de oleum cu 20%  $\text{SO}_3$  conțin 16 tone  $\text{H}_2\text{SO}_4$  și 4 tone  $\text{SO}_2$

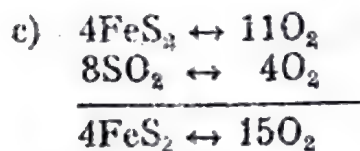


Cantitatea de pirită teoretic necesară este:

$$\left(16 \cdot \frac{120}{98} + 4 \cdot \frac{120}{80}\right) \frac{4}{8} \cong 12,796 \text{ tone.}$$

Ținând seama de randamentele reacțiilor și de puritatea piritei se obține consumul zilnic de pirită:

$$12,796 \cdot \frac{100}{94} \cdot \frac{100}{98,66} \cdot \frac{100}{96} = 14,37 \text{ tone.}$$



Dacă se pornește de la 4 kmoli  $\text{FeS}_2$  pură (480 kg) ar fi necesar, ținând seama de proporția de pirită arsă efectiv, un volum de oxigen  $V = 11 \cdot \frac{98,66}{100} \cdot 22,4 \text{ Nm}^3$ , adică  $V' = 11 \cdot \frac{98,66}{100} \cdot \frac{100}{21} \cdot 22,4 \text{ Nm}^3$  aer. Cantitatea de pirită impură în care se găsesc 480 kg  $\text{FeS}_2$  este  $m = 480 \cdot \frac{100}{96} \text{ kg}$ . Pentru 1 kg de pirită revin deci:

$$\frac{V'}{m} = 15 \cdot 22,4 \cdot \frac{98,66}{100} \cdot \frac{100}{21} \cdot \frac{96}{100} \cdot \frac{1}{480} = 3,157 \text{ m}^3 \text{ aer/kg FeS}_2$$

21. Cite procente de  $\text{SO}_3$  liber se găsesc în soluția de oleum, dacă 1,250 g de oleum în apă se neutralizează cu 260  $\text{cm}^3$  soluție 0,1 N de KOH?

R. P. Bulgaria 1973

$$\text{R. } \text{SO}_3\% = 8,53$$

22. Poate conținutul de sulf într-o soluție de acid sulfuric să atingă 35% ? Explicați răspunsul.

Olimpiadă U.R.S.S.

R. În  $m$  grame soluție  $c\%$  de  $H_2SO_4$  sînt  $\frac{mc}{100}$  g  $H_2SO_4$  în componența cărora intră  $\frac{32}{98} \cdot \frac{mc}{100}$  g S.

$$S\% = \frac{\frac{32}{98} \cdot \frac{mc}{100}}{m} \cdot 100 = 35; \quad c = 107,1175, \text{ evident imposibil.}$$
 Rezultatul nu se poate explica decît dacă se admite existența  $SO_3$  dizolvat în  $H_2SO_4$  (cazul oleumului). Oleumul, format din  $x$  moli  $H_2SO_4$  și  $y$  moli  $SO_3$ , cu

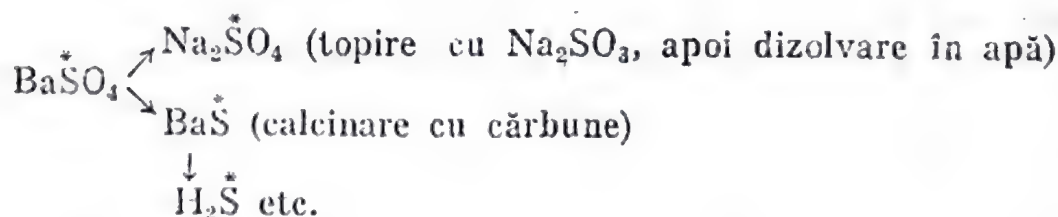
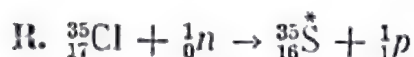
$$S\% = \frac{32(x+y)}{98x+80y} \cdot 100 = 35, \quad \frac{x}{y} = 1,739$$

conține dizolvat

$$SO_3\% = \frac{80y}{98x+80y} \cdot 100 = \frac{80}{98\frac{x}{y}+80} \cdot 100 = 31,65.$$

23. Izotopul  $^{35}_{16}S$  se obține prin iradierea cu neutroni a clorului (de fapt a  $KCl$ ). De obicei acest izotop se livrează sub formă de  $Ba^{35}SO_4$ . Scrieți ecuațiile chimice prin care pot fi obținuți următorii compuși, avînd la dispoziție  $Ba^{35}SO_4$  și reactanți anorganici :

$Na_2^{35}SO_4$ ,  $Ba^{35}S$ ,  $H_2^{35}S$ ,  $H_2^{35}SO_4$ ,  $\dot{S}$ ,  $Na_2^{35}SO_3$ ,  $P_4^{35}S_6$ ,  $C\dot{S}_2$ ,  $Na_2^{35}S_2O_8$ ,  $Na_2^{35}S$ ,  $Fe^{35}S_2$ ,  $\dot{S}O_2$ ,  $Hg\dot{S}$ , ( $\dot{S} = ^{35}S$ ). Ce reacție nucleară a avut loc ?



24. Pentru a prepara 5 kg dintr-un amestec acid care să conțină 70%  $H_2SO_4$  și 20%  $HNO_3$ , avem la dispoziție următoarele 3 soluții : a) un amestec cu 50%  $H_2SO_4$  și 40%  $HNO_3$  ; b) acid sulfuric 95% ; acid sulfuric 75%. Ce mase trebuie să se ia din fiecare pentru a obține amestecul necesar ?

Probă de selecție pentru O.I.Ch. 1975



R. Soluția finală s-ar putea obține prin amestecarea a două soluții (a) cu b) sau a) cu c)) sau a toate 3 soluțiile. Fie  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_3$ , masa de soluție a), b), respectiv c) necesară.

1. Soluția a) cu b). Suma maselor soluțiilor a) și b) trebuie să fie egală cu masa soluției finale :

$$m_1 + m_2 = 5 \quad (1)$$

Masa de  $H_2SO_4$  din soluția a) este :  $m_1 \cdot \frac{50}{100}$ , din soluția b) este :  $m_2 \cdot \frac{95}{100}$ , din soluția finală :  $5 \cdot \frac{70}{100}$  :

$$\frac{50}{100} m_1 + \frac{95}{100} m_2 = \frac{70}{100} \cdot 5 \quad (2)$$

$$10m_1 + 19m_2 = 70 \quad (2')$$

$HNO_3$  avem doar în soluția a) :  $\frac{40}{100} m_1$  kg și evident în soluția finală :

$$5 \cdot \frac{20}{100} \text{ kg}$$

$$\frac{40}{100} \cdot m_1 = \frac{20}{100} \cdot 5 \quad (3)$$

$$m_1 = 2,5 \quad (3')$$

Sistemul format din ecuațiile (1), (2), (3')

$$\begin{cases} m_1 + m_2 = 5 \\ 10m_1 + 19m_2 = 70 \\ m_1 = 2,5 \end{cases}$$

este însă incompatibil :

— determinantul principal  $\begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 10 & 19 \end{vmatrix} = 9 \neq 0$  (s-au ales ecuațiile (1)

și (2') drept ecuații principale);

— determinantul caracteristic nu este însă egal cu zero :

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & 5 \\ 10 & 19 & 70 \\ 1 & 0 & 2,5 \end{vmatrix} = -2,5 \neq 0$$

## 2. Soluția a) cu c)

$$\begin{cases} m_1 + m_3 = 5 \\ 2m_1 + 3m_3 = 14 \\ m_1 = 2,5 \end{cases} \quad (\text{Sistemul este de asemenea incompatibil})$$

## 3. Soluțiile a), b) și c)

$$\begin{cases} m_1 + m_2 + m_3 = 5 \\ 50m_1 + 95m_2 + 75m_3 = 350 \\ m_1 = 2,5 \end{cases}$$

Sistemul obținut este compatibil determinat, cu soluțiile  $m_1 = 2,5$  kg ;  $m_2 = 1,875$  kg ;  $m_3 = 0,625$  kg.

25. Se compară trei săruri avînd formula generală  $\text{Me}_2\text{S}_2\text{O}_x$ , unde  $x$  reprezintă trei numere naturale diferite și Me un metal alcalin. Pentru fiecare din aceste trei săruri unele din afirmațiile următoare sînt adevărate : a) pentru anionul său este caracteristică legătura O—O ; b) pentru anionul său este caracteristică legătura S—S ; c) pentru anionul său este caracteristică legătura S—O—S ; d) se obține prin descompunerea termică a unui sulfat acid ; e) se obține prin oxidarea anodică a unui sulfat acid ; f) se obține prin reacția sulfurii cu o soluție apoasă de sulfat ; g) soluția sa apoasă dizolvă AgBr ; h) prin neutralizarea soluției sale apoase cu un hidroxid se obține sulfatul  $\text{Me}_2\text{SO}_4$  ; i) în soluție apoasă poate oxida o sare a manganului divalent la permanganat. Se cere : 1) completați  $x$ -ul corect din formulele chimice ale celor trei săruri și marcați în căsuțele tabloului literele corespunzătoare afirmațiilor corecte :

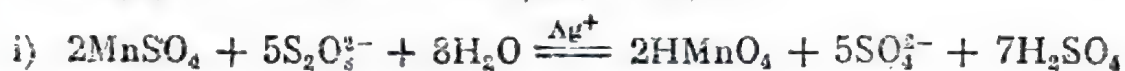
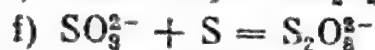
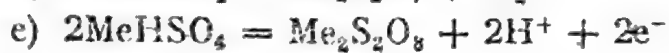
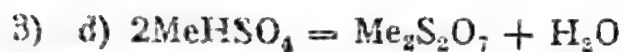
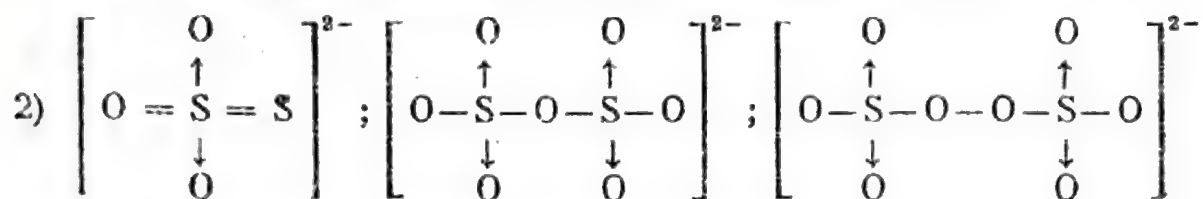
$\text{Me}_2\text{S}_2\text{O}_x$						
$\text{Me}_2\text{S}_2\text{O}_x$						
$\text{Me}_2\text{S}_2\text{O}_x$						

2) scrieți formulele de structură ale celor trei săruri ; 3) exprimați prin ecuații chimice reacțiile discutate în afirmațiile d), e), f), g), h), i).

Olimpiada Internațională de Chimie 1977

R. 1) Se cunosc săruri alcaline cu formula generală  $\text{Me}_2\text{S}_2\text{O}_x$  în care  $x = 3, 4, 5, 6, 7, 8$ . Dintre acestea  $\text{Me}_2\text{S}_2\text{O}_8$  fiind o sare a acidului  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -peroxidisulfuric — derivat din  $\text{H}_2\text{O}_2$ , conține o legătură peroxi O—O ; o legătură S—O—S conține piro-sulfatul  $\text{Me}_2\text{S}_2\text{O}_7$ . Dintre ceilalți compuși  $\text{Me}_2\text{S}_2\text{O}_x$  ( $x = 3, 4, 5, 6$ ) ce conțin legături S—S, se identifică  $\text{Me}_2\text{S}_2\text{O}_3$  prin reacția f) și g).

$\text{Me}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (b, f, g);  $\text{Me}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (c, d, h);  $\text{Me}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (a, e, i).





## 11. Elementele grupei a V-a principală și compușii lor

1. Solubilitatea amoniacului în condiții normale de presiune și temperatură este de 6 l  $\text{NH}_3$  într-un  $\text{cm}^3$  de apă. Determinați concentrația procentuală a soluției saturate.

R. Se aplică rezultatul problemei 3.1.2.2-1 pentru  $M = 17$ ,  $V = 6\,000$ ,  $T = T_0 = 273$ ,  $p = p_0 = 760$  mm Hg.

$$\text{NH}_3 \% = \frac{760 \cdot 17 \cdot 6\,000}{62\,400 \cdot 273 + 760 \cdot 17 \cdot 6\,000} \cdot 100 = 81,98.$$

2. Să se calculeze conținutul procentual de amoniac al apei amoniacale pe baza experienței de mai jos: 10 g apă amoniacală se fierbe cu exces de NaOH.  $\text{NH}_3$  degajat se introduce în 60  $\text{cm}^3$  soluție 4,41% de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho = 1,027$  g/ $\text{cm}^3$ ), iar excesul de acid se neutralizează cu 10  $\text{cm}^3$  soluție 0,16% de NaOH ( $\rho \approx 1$  g/ $\text{cm}^3$ ).

R. P. Ungară 1970

$$\text{R. } \text{NH}_3 \% = 9,35.$$

3. Pentru a prepara o soluție de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  se introduce amoniac gazos într-o soluție 25% de  $\text{HNO}_3$ , pînă la reacție totală. Ce concentrație procentuală va avea soluția de sare?

R. P. Ungară 1970

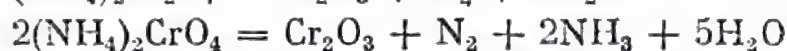
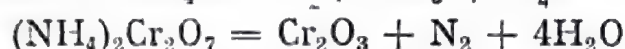
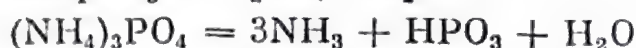
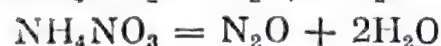
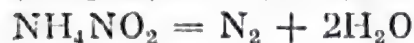
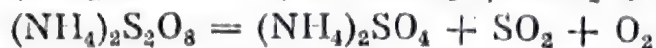
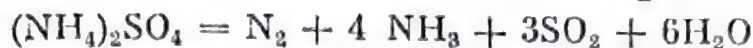
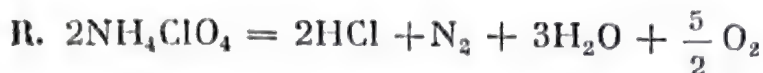
R.  $\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 = \text{NH}_4\text{NO}_3$ . Pentru neutralizarea a 63 g  $\text{HNO}_3$  (1 mol) sînt necesare 17 g  $\text{NH}_3$  și se formează 80 g  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Masa totală a soluției de sare obținută este:

$$\text{masa sol. } \text{HNO}_3 \text{ 25\%} + \text{masa } \text{NH}_3 = 63 \cdot \frac{100}{25} + 17 = 269 \text{ g}$$

$$\text{NH}_4\text{NO}_3 \% = \frac{80}{269} \cdot 100 = 29,74.$$

4. Arătați cu ajutorul ecuațiilor chimice comportarea la încălzire a următoarelor săruri de amoniu:  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ ,  $\text{HCOONH}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

$(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ . Analizați, acolo unde este cazul, procesele redox respective.



5. 12,8 g substanță cristalină de culoare albă se descompun complet prin încălzire formând azot și apă. Volumul de azot eliberat a fost de 4,48 l (0°C, 1 atm). Determinați formula substanței care a fost încălzită.

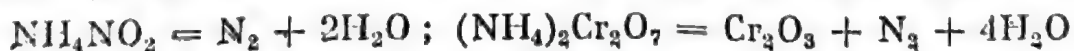
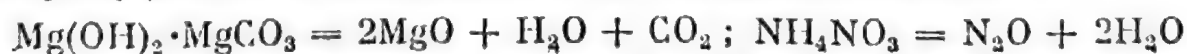
Olimpiadă U.R.S.S.

R. Din produsele descompunerii rezultă că substanța este formată din N, O și H. 4,48 l azot reprezintă 5,6 g (0,4 at-g). Prin urmare, masa apei rezultate este:  $12,8 - 5,6 = 7,2$  g (0,4 moli), ce conține 0,8 at-g H și 0,4 at-g O. Raportul atomic este  $\text{N} : \text{O} : \text{H} = 0,4 : 0,4 : 0,8 = 1 : 1 : 2$ . Formula brută a substanței este  $\text{NOH}_2$ , și dublând coeficienții rezultă  $\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_4 = \text{NH}_4\text{NO}_2$  — azotitul de amoniu.

6. Prin calcinarea a 7,6 g amestec de  $\text{NH}_4\text{NO}_2$ , carbonat bazic de magneziu  $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  și  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  s-au eliberat 1344 cm<sup>2</sup> gaze (c.n.), 2,16 cm<sup>3</sup> apă și au rămas 3,12 g ca reziduu solid. Aceeași cantitate de amestec a fost tratată cu o soluție apoasă alcalină în exces, gazul eliberat s-a trecut prin 50 cm<sup>3</sup> soluție 2 N de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , apoi pentru neutralizarea totală a soluției s-au adăugat încă 50 cm<sup>3</sup> 1 N de KOH. Determinați conținutul procentual masic de carbonat bazic de magneziu din amestec, dacă se presupune că toate reacțiile din amestec decurg cantitativ și independent una de alta, ca în cazul substanțelor pure.

Olimpiadă U.R.S.S.

R. Amestecul conține  $x_1$  moli  $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ,  $x_2$  moli  $\text{NH}_4\text{NO}_2$ ,  $x_3$  moli  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  și  $x_4$  moli  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Reacțiile care au loc sînt :



$$142x_1 + 64x_2 + 80x_3 + 252x_4 = 7,60 \quad (1)$$

Volumul de gaze care se degajă este ( $\text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{N}_2\text{O}$ ) :

$$22,4(x_1 + x_2 + x_3 + x_4) = 1,344 \text{ litri} \quad (2)$$

Apa obținută este ( $\rho \approx 1 \text{ g/cm}^3$ ) :

$$18(x_1 + 2x_2 + 2x_3 + 4x_4) = 2,16 \text{ g} \quad (3)$$

$$x_1 + 2x_2 + 2x_3 + 4x_4 = 0,12 \quad (3')$$

Reziduul rămas este format din  $\text{MgO}$  și  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  :

$$240x_1 + 152x_4 = 3,12 \quad (4)$$

La tratarea cu alcalii a sărurilor de amoniu se degajă  $\text{NH}_3$  care reacționează cu o parte din soluția de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Restul de acid este neutralizat cu soluția de  $\text{KOH}$ .

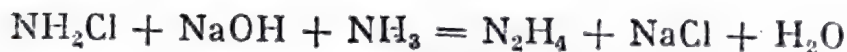
0,05 moli  $\text{KOH}$  reacționează cu 0,025 moli  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ; restul de acid, 0,05—0,025 moli, a reacționat cu 2·0,025 moli  $\text{NH}_3$  sau 0,050 moli  $\text{NH}_4^+$  din componența sărurilor de amoniu :

$$x_2 + x_3 + 2x_4 = 0,05 \quad (5)$$

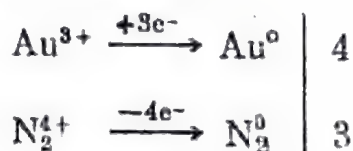
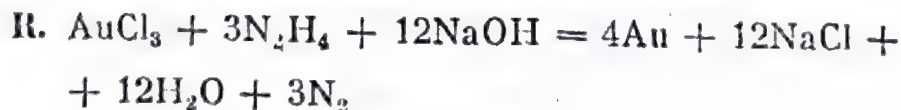
Din ecuațiile (3') și (5) rezultă  $x_1 = 0,02$  moli.

$$\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 \% = \frac{142x_1}{7,6} \cdot 100 = 37,36$$

7. Din amoniac, hidroxid de sodiu și clor să se prepare hidrazină.



8. Hidrazina are proprietăți puternic reducătoare. Ea reduce de exemplu în mediu alcalin sărurile de  $\text{Au(III)}$  la metal. Scrieți ecuația reacției de reducere a  $\text{AuCl}_3$  și analizați procesul redox.



9. Se ard 33 mg compus necunoscut A în exces de oxigen. Prin răcirea amestecului gazos obținut se condensează 27 mg apă, iar după absorbție în pirogalat de potasiu mai rămân 11,2 cm<sup>3</sup> substanță simplă gazoasă B, căruia i s-a găsit (0°C, 1 atm) o densitate  $\rho^0 = 1,25 \text{ g/l}$ . Să se determine formula compusului A.



It. Masa moleculară a gazului B,  $M = 1,25 \cdot 22,4 = 28$ , corespunde azotului. Pirogalatul de potasiu absoarbe excesul de oxigen. Compusul poate fi format din azot și hidrogen, sau din azot, hidrogen și oxigen.

$11,2 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$  reprezintă  $1,4 \text{ mg}$  ( $1 \cdot 10^{-3} \text{ at-g}$ ).  $27 \text{ mg}$  apă conțin  $3 \text{ mg}$  ( $3 \cdot 10^{-3} \text{ at-g}$ ) hidrogen. Substanța conține deci și  $33 - (14 + 3) = 16 \text{ mg}$  ( $1 \cdot 10^{-3} \text{ at-g}$ ) oxigen. Raportul atomic de combinare este  $\text{N} : \text{O} : \text{H} = 1 \cdot 10^{-3} : 1 \cdot 10^{-3} : 3 \cdot 10^{-3} = 1 : 1 : 3$ . Rezultă formula  $\text{NOH}_3$  ce corespunde hidroxilaminei:  $\text{NH}_2\text{OH}$ .

10. Prin acțiunea descărcărilor electrice asupra unui volum de compus gazos  $\text{A}_x\text{B}_y$  acesta se descompune în elemente, rezultând  $1,5$  volume amestec gazos. La arderea potasiului într-un volum de compus se obține o substanță  $\text{K}_m\text{B}_n$  și rămîne, după răcire, un volum de gaz  $\text{A}_2$ . S-a găsit experimental că densitatea gazului  $\text{A}_x\text{B}_y$  în raport cu hidrogenul este  $21,89$ . Determinați formula compusului  $\text{A}_x\text{B}_y$ . (Volumele sînt măsurate în aceleași condiții).

R. Descărcările electrice produc descompunerea completă a substanței  $\text{A}_x\text{B}_y$  în elemente:

$$\text{A}_x\text{B}_y = \frac{x}{2} \text{A}_2 + \frac{y}{2} \text{B}_2.$$

Rezultă:

$$\frac{x}{2} + \frac{y}{2} = 1,5 \quad (1)$$

Potasiul descompune prin ardere substanța, formînd  $\text{K}_m\text{B}_n$  și un volum de gaz (element)  $\text{A}_2$ . Dintr-un volum de  $\text{A}_x\text{B}_y$  se obține  $\frac{x}{2}$  volume  $\text{A}_2$ .

$$\frac{x}{2} = 1 \quad (2)$$

Din (1) și (2) rezultă  $x = 2$ ,  $y = 1$ . Compusul are deci formula  $\text{A}_2\text{B}$ , cu masa moleculară  $2M_A + M_B$ :

$$d_{\text{rel}} = \frac{M_{\text{A}_2\text{B}}}{M_{\text{H}_2}} = \frac{2M_A + M_B}{2} = 21,89$$

$$M_B = 2(21,89 - M_A) \quad (3)$$

Evident,  $M_B > 0$ , de unde rezultă condiția:

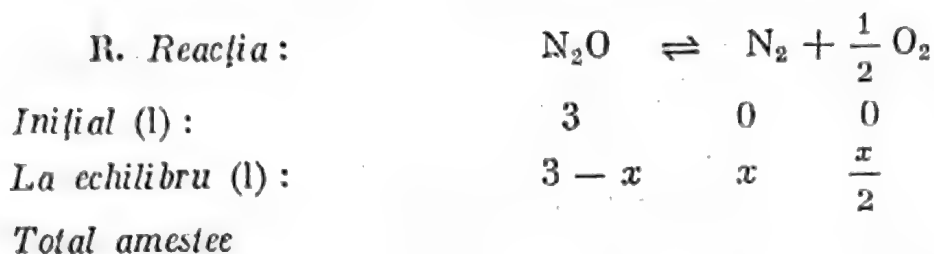
$$M_A < 21,89 \quad (4)$$

Singurul element gazos, pentru care potasiul nu are afinitate și care respectă condiția (4) este azotul ( $M_A = 14$ ). (Fac excepție evident gazele rare). Din (3) rezultă  $M_B \approx 16$ , B este oxigenul. Formula compusului  $\text{A}_2\text{B}$  este  $\text{N}_2\text{O}$ .

11. Prin  $3 \text{ l}$  de  $\text{N}_2\text{O}$ , la o temperatură și o presiune cunoscută, se trece o scînteie electrică. O parte din gaz se descompune în azot și oxi-

gen, iar volumul devine 3,3 l (în aceleași condiții). Câte procente de  $N_2O$  s-au descompus și care este compoziția % volume a amestecului final ?

R. P. Ungară 1970



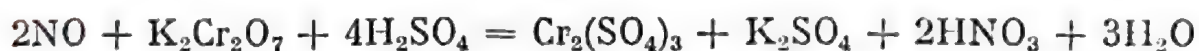
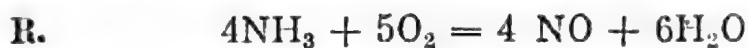
în echilibru (l) :  $3 + \frac{x}{2} = 3,3$  ;  $x = 0,6$

S-a descompus deci  $\frac{0,6}{3} \cdot 100 = 20\%$  din  $N_2O$ . Compoziția amestecului de echilibru este :

$$N_2O\% = \frac{3-x}{3,3} \cdot 100 = 72,72 ; N_2\% = \frac{x}{3,3} \cdot 100 = 18,18 ;$$

$$O_2\% = \frac{95x}{3,5} \cdot 100 = 9,09.$$

12. Gazul obținut în urma oxidării amoniacului este barbotat printr-o soluție acidă de dicromat de potasiu. Să se scrie ecuațiile proceselor care au loc și să se arate ce modificări de culoare le însoțesc.

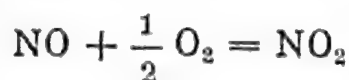


Culoarea soluției de dicromat trece de la galben (caracteristică ionului  $Cr_2O_7^{2-}$ ) la verde (caracteristică  $Cr^{3+}$ ).

13. La formarea  $NO$  și  $NO_2$  din elemente, căldurile molare de formare sînt, în condiții standard,  $+21,50$  kcal/mol și respectiv  $+7,43$  kcal/mol. Reacția dintre  $NO$  și  $O_2$  va fi exotermă sau endotermă ? Calculați căldura acestei reacții.

Olimpiadă U.R.S.S.

R. Efectul termic al reacției de ardere a  $NO$  :



este :

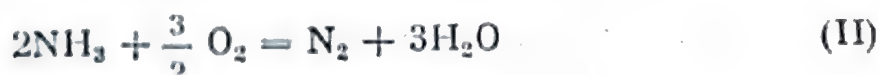
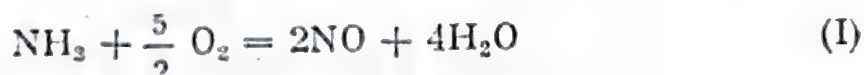
$$\Delta H_f = \Delta H_f(NO_2) - \Delta H_f(NO) = 7,43 - 21,5 = -15,93 \text{ kcal/mol.}$$

Reacția este exotermă.

14. Din gazele degajate la arderea amoniacului pe site de platină s-a luat o probă cu volumul de 1 l. S-a constatat prezența azotului, a oxidului de azot, a vaporilor de apă și a amoniacului. Pentru absorbția a două din cele patru componente menționate s-au utilizat absorberea cu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrat și respectiv  $\text{CaCl}_2$  anhidră. (Absorbția a fost făcută într-o ordine logică). S-a constatat o pierdere de  $100 \text{ cm}^3$  și respectiv  $20 \text{ cm}^3$  de gaze. Gazelor rămase li s-au adăugat 1 l oxigen pur și au fost apoi agitate cu KOH concentrat. Gazele neabsorbite au fost trecute prin vase spălătoare conținând apă și fosfor alb. După uscare au rămas  $800 \text{ cm}^3$  de gaze. Presupunând că 99,75 % din azot este de proveniență atmosferică să se calculeze procente de amoniac ars până la oxid de azot. (Volumele sînt măsurate la  $80^\circ\text{C}$  și 740 mm Hg).

R. P. Polonă 1978

R. Amestecul de gaze a rezultat prin oxidarea cu aer a  $V \text{ cm}^3 \text{ NH}_3$ , conform următoarelor reacții :



Se obține un amestec de gaze cu volumul :

$$V_1(\text{N}_2) + V_2(\text{NO}) + V_3(\text{NH}_3) + V_4(\text{H}_2\text{O}) = 1000 \text{ cm}^3 \quad (1)$$

Deoarece  $\text{H}_2\text{SO}_4$  absoarbe atât  $\text{NH}_3$  cît și vaporii de apă, iar  $\text{CaCl}_2$  numai apa, ordinea logică este  $\text{CaCl}_2$  și apoi  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , eliminîndu-se întîi apa și apoi amoniacul din amestec :  $V_3 = 100$  ;  $V_4 = 20$ .

În contact cu oxigenul are loc oxidarea NO la  $\text{NO}_2$  :



În urma reacției (III) rezultă un amestec de  $\text{NO}_2 + \text{N}_2 +$  excesul de oxigen. KOH absoarbe  $\text{NO}_2$ , fosforul absoarbe oxigenul. Rămîne azotul :  $V_1 = 800$ . Din (1) se obține  $V_2 = 80$ .

99,75 % din azot, adică  $800 \cdot \frac{99,75}{100} = 79,8 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ , provin din aer și  $0,2 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$  din arderea  $\text{NH}_3$  după reacția (II).

$$\begin{aligned} V &= V_{\text{NH}_3, \text{nears}} + V_{\text{NH}_3, \text{ars la NO}} + V_{\text{NH}_3, \text{ars la N}_2} = \\ &= 100 + 80 + 2 \cdot 0,2 = 180,4 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

$$\eta \% = \frac{80}{180,4} \cdot 100 = 44,34.$$

15. O substanță gazoasă binară X conține 53,55 % oxigen și trece prin oxidare în substanța Y care conține 69,56 % oxigen. Un amestec de 50 % (în volume) substanță X și  $\text{CO}_2$  prezintă densitatea relativă



față de hidrogen 18,5. Un volum de 6,72 l amestec de X și Y se borbotează într-o soluție de NaOH, formându-se un amestec de săruri care după recristalizare din soluție, dau la încălzire același compus Z și 0,56 l oxigen (c.n.). X nu reacționează cu NaOH. Să se determine :

a) substanțele X, Y și Z ; b) compoziția procentuală volumetrică a amestecului X cu Y. (Volumele au fost măsurate în condiții normale).

Olimpiadă 1978

R. X și Y sînt oxizi ai elementului  $\mathcal{Q}$ . Rezultă relațiile :

$$\text{— pentru X: } \frac{E_{\mathcal{Q}}}{8} = \frac{36,45}{63,55} \quad E_{\mathcal{Q}} \approx 7 ;$$

$$\text{— pentru Y: } \frac{E'_{\mathcal{Q}}}{8} = \frac{30,44}{69,56} \quad E'_{\mathcal{Q}} \approx 3,5.$$

Se obține  $A = 7 \cdot x$ ,  $x$  fiind valența elementului  $\mathcal{Q}$  în oxidul X. Masa moleculară medie a amestecului cu 50% X și 50%  $\text{CO}_2$  este :

$$\bar{M} = 0,5 \cdot M_X + 0,5 \cdot 44 = 18,5 \cdot 2 = 37 ; M_X = 30.$$

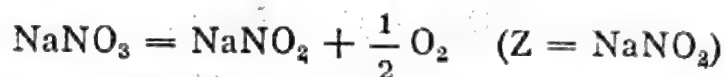
Fie  $\mathcal{Q}_m\text{O}_n$  ( $m, n \in \mathbb{N}$ ) formula oxidului X. Rezultă :

$$M_X = mA_{\mathcal{Q}} + 16 \cdot n = m(7x) + 16n = 30.$$

Evident  $n < 2$ , deci  $n = 1$  ;  $7mx = 14$  ;  $mx = 2$ .

$m = 1, x = 2$  ;  $A = 14$  (azotul), X este NO, Y este  $\text{NO}_2$  ;

$m = 2, x = 1$  ;  $A = 7$  (litiul),  $\text{Li}_2\text{O}$  este însă solid.



b) amestecul gazos conține  $x$  moli NO și  $y$  moli  $\text{NO}_2$  :

$$22,4(x + y) = 6,72 \quad (1)$$



Volumul oxigenului degajat este :

$$22,4 \cdot \frac{y}{4} = 0,56 \quad (2)$$

$$x = 0,2 ; y = 0,1 ; \text{NO}\% = 66,66 ; \text{NO}_2\% = 33,33.$$

17. Amestecul format din azotații a trei metale se încălzesc la temperatură ridicată. Gazele rezultate, avînd volumul de 3,248 l se tratează cu apă, rămînînd 0,784 l gaze neabsorbite. Reziduul solid obți-

nut după încălzire, cântărind 5,46 g, se tratează cu apă, masa lui scăzând cu 1,70 g. Tratarea ulterioară cu acid acetic îi scade masa cu încă 1,60 g. Substanța rămasă se dizolvă în acid azotic, iar în soluție se introduce acid clorhidric. Se obține astfel 2,87 g de precipitat. Care sînt cele trei metale și care este compoziția procentuală a amestecului inițial? (Gazele sînt măsurate în condiții normale).

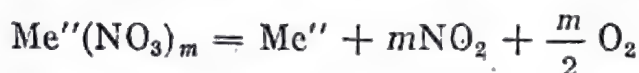
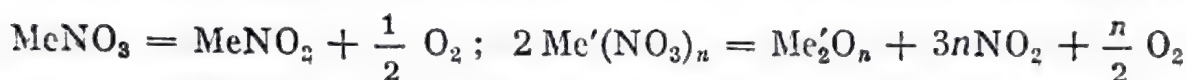
R. P. Bulgaria 1973

R. La încălzirea azotaților se pot obține ca reziduu solid :

a) azotați (din azotații metalelor alcaline) ;

b) oxizi metalici (din azotații de Ba, Cu, Fe etc.) ;

c) metalul liber (din azotații de Ag, Hg). Problema corespunde unui amestec de  $x$  moli a) (reziduu solubil în apă),  $y$  moli b) (reziduu solubil în acid acetic) și  $z$  moli c) (reziduu solubil doar în  $\text{HNO}_3$ ). Reacții :



Volumul gazelor rezultate este :

$$22,4 \left( \frac{x}{2} + \frac{3ny}{2} + \frac{ny}{4} + \frac{3mz}{2} \right) = 2,576 \quad (1)$$

În apă nu se absoarbe oxigenul :

$$22,4 \left( \frac{x}{2} + \frac{ny}{4} + \frac{mz}{2} \right) = 0,784 \quad (2)$$

Reziduul obținut la calcinare este format deci din 1,70 g  $\text{MeNO}_3$ , 1,60g  $\text{Me}'_2\text{O}_n$  și  $5,46 - (1,70 + 1,60) = 2,16$  g  $\text{Me}''$ . Rezultă relațiile :

$$x(A + 46) = 1,70 \quad (3)$$

$$y(2A' + 16n) = 1,60 \quad (4)$$

$$ny(2E' + 16) = 1,6 \quad (4')$$

$$zA'' = 2,16 \quad (5)$$

La tratare cu  $\text{HNO}_3$  metalul  $\text{Me}''$  se dizolvă și apoi în prezența  $\text{HCl}$  precipită  $\text{Me}''\text{Cl}_m$  :  $\text{Me}'' \leftrightarrow \text{Me}''\text{Cl}_m (E_{\text{Me}''\text{Cl}_m} = E_{\text{Me}''} + E_{\text{Cl}})$

$$\frac{E_{\text{Me}''}}{E_{\text{Me}''} + 35,5} = \frac{2,16}{2,87} ; E_{\text{Me}''} = 108 (\text{Me}'' = \text{Ag}, m = 1).$$

Din (5) rezultă :  $z = \frac{2,16}{108} = 0,02$ . Din (1) și (2) rezultă  $x = 0,02$  și

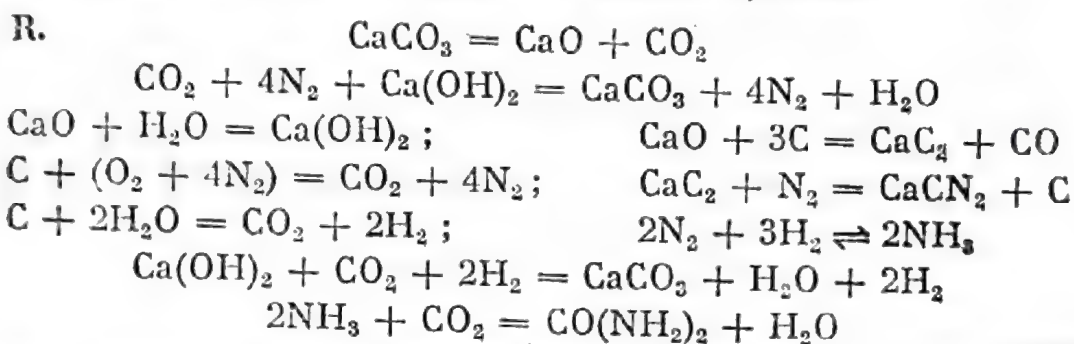
$ny = 0,06$ . Din (3) rezultă  $A = 39$  ( $\text{Me} = \text{K}$ ), iar din (4') :  $E' = 18,66$  ce corespunde fierului trivalent ( $n = 3$ ,  $y = 0,02$ ).

S-au supus descompunerii deci :  $0,02 \cdot 101 + 0,02 \cdot 242 + 0,02 \cdot 170 = 10,26$  g amestec de azotați.

$$\text{KNO}_3 \% = \frac{0,02 \cdot 101}{10,26} \cdot 100 = 19,69$$

$$\text{Fe(NO}_3)_3 \% = \frac{242 \cdot 0,02}{10,26} \cdot 100 = 47,17 ; \text{AgNO}_3 \% = \frac{170 \cdot 0,02}{10,26} \cdot 100 = 33,13.$$

18. Dispuneți de următoarele materii prime: calcar, cărbune, aer și apă și aparatura necesară. Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice prin care se pot obține: a) cianamida de calciu; b) ureea.



19. O soluție formată din 2 g de fosfor în 50 g sulfură de carbon are un punct de fierbere cu  $0,75^\circ\text{C}$  mai ridicat decât al solventului pur. Determinați numărul de atomi dintr-o moleculă de fosfor ( $K_e = 2,37$ ).

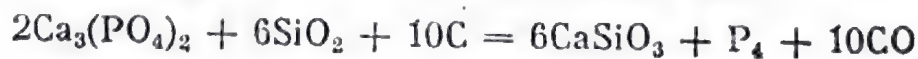
$$\text{R. } M = K_e \cdot \frac{1000}{\Delta t} \cdot \frac{g_d}{g_s} = 2,37 \cdot \frac{1000}{0,75} \cdot \frac{2}{50} = 126,4$$

$$31n = 126,4 ; \quad n \approx 4.$$

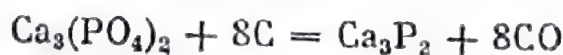
20. Când se produce fosfor în cuptorul electric, șarja folosită de obicei este formată din fosforit, nisip și cărbune. Cum se modifică procesele chimice dacă reactorul este încărcat cu un amestec care nu conține unul din componenții amintiți? Scrieți ecuațiile reacțiilor.

U.R.S.S. 1979

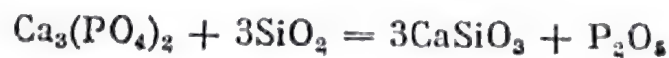
R. a) procesul global al obținerii fosforului este :



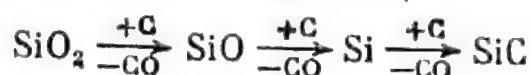
b) în absența nisipului ( $\text{SiO}_2$ ) :



c) în absența cărbunelui (C) :



d) în absența fosforitului  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  :





21. Prin încălzire, fosforul disociază. La  $1200^{\circ}\text{C}$ , moleculele  $\text{P}_4$  și  $\text{P}_2$  sînt aproximativ în număr egal. Care este gradul de disociere a moleculelor  $\text{P}_4$  la această temperatură?

R.  $\alpha = 1/3$  (33,33 %).

22. Ce concentrație procentuală în acid fosforic și acid clorhidric are soluția rezultată prin dizolvarea a 8,34 g pentaclorură de fosfor în 200 g apă?

Olimpiadă 1970

R. Are loc reacția :



cu producerea a  $98 \cdot \frac{8,34}{208,5} = 3,92$  g  $\text{H}_3\text{PO}_4$  și  $5 \cdot 36,5 \cdot \frac{8,34}{208,5} = 7,3$  g  $\text{HCl}$ .

Masa totală a soluției de acizi este :  $200 + 8,34 = 208,34$  g

$$\text{H}_3\text{PO}_4 \% = \frac{3,92}{208,34} \cdot 100 = 1,88 ; \text{HCl} \% = \frac{7,3}{208,34} \cdot 100 = 3,50.$$

23. O cantitate de 4,1 g acid fosforos este neutralizată complet cu 150 cm<sup>3</sup> soluție 1N de KOH. Care este concentrația sării obținute? Problema este posibilă? De ce?

R. În 150 cm<sup>3</sup> soluție 1N KOH sînt 0,15 moli KOH, ce neutralizează 4,1 g  $\text{H}_3\text{PO}_3$  (0,05 moli). Deci pentru un mol  $\text{H}_3\text{PO}_3$  se vor folosi 3 moli KOH. Prin urmare acidul fosforic ar avea 3 atomi de hidrogen înlocuibili cu metale (ar fi tribazic). Eroare! Examinînd for-

mula structurală a acidului fosforos  $\text{O} \leftarrow \text{P} \begin{matrix} \text{OH} \\ | \\ \text{OH} \\ | \\ \text{H} \end{matrix}$  se observă că acesta

are numai 2 atomi de H înlocuibili (cei legați de oxigen). Deci este un acid dibazic.

24. Ce cantitate de  $\text{P}_2\text{O}_5$  trebuie dizolvată în 200 cm<sup>3</sup> soluție 10% de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $\rho = 1,053$  g/cm<sup>3</sup>) pentru a obține o soluție 20% de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ?

R. P. Bulgaria 1973

R. Trebuie să se dizolve  $x$  moli  $\text{P}_2\text{O}_5$ , masa finală a soluției devenind  $200 \cdot 1,053 + 142x = (210,6 + 142x)$  grame. Din  $x$  moli  $\text{P}_2\text{O}_5$  se obțin  $2x$  moli  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $196x$  grame). Soluția finală conține  $\left(200 \cdot 1,053 \cdot \frac{10}{100} + 196x\right)$  g  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; procentual :

$$\text{H}_3\text{PO}_4 \% = \frac{21,06 + 196x}{210,6 + 142x} \cdot 100 = 20 ; x = 0,1256.$$

Trebuie să se dizolve  $142x = 17,8352$  g  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

25. Fosfatul unui metal are masa moleculară 342, iar echivalentul-gram al sării este 57. Să se deducă formula sării.

R. Fie  $A$  masa atomică a metalului,  $x$  valența acestuia.  $H_3PO_4$  poate forma 3 tipuri de săruri cu metalul  $Me$ :  $Me(H_2PO_4)_x$ ,  $Me_2(HPO_4)_x$  și  $Me_3(PO_4)_x$ , care se pot scrie cu o singură formulă astfel:  $Me_n(H_{3-n}PO_4)_x$

$$x \in \mathbb{N}, \quad n \in \{1, 2, 3\} \quad (1)$$

Masa moleculară a sării  $Me_n(H_{3-n}PO_4)_x$  este:

$$n \cdot A + (98 - n)x = 342 \quad (2)$$

Ținând seama de definiția echivalentului-gram al unei sări, rezultă egalitatea:

$$E = \frac{M}{\text{nr. at. metal} \cdot \text{valență metal}} = \frac{342}{n \cdot x} = 57$$

De unde:

$$n \cdot x = 6 \quad (3)$$

Prin eliminarea lui  $x$  între ecuațiile (2) și (3) se obține:

$$An^2 - 348n + 588 = 0 \quad (4)$$

Condiția de realitate a rădăcinilor ecuației (4) — discriminantul trebuie să fie pozitiv — se scrie:  $\Delta = 174^2 - 588A \geq 0$ , de unde  $A \leq 51,33$ .

$$0 < A \leq 51,33 \quad (5)$$

Singurele perechi de numere naturale care verifică ecuația (3) și condițiile (4) și (5) sînt:

$n = 2, x = 3, Me_2(HPO_4)_3$ . Din (2) se obține  $A = 27, Me = Al$ .

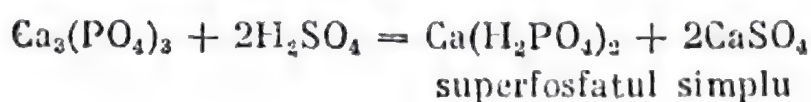
$n = 3, x = 2, Me_3(PO_4)_2$ .  $A = 50,66 \approx 51$  ce corespunde vanadiului. Sarea poate avea una din formulele:  $Al_2(HPO_4)_3$  sau  $V_2(PO_4)_2$ .

26. Îngrășămintele fosfatice se produc prin acțiunea  $H_2SO_4$  concentrat asupra apatitelor și fosforitelor. Aceasta duce la formarea de produși secundari nocivi, care poluează mediul. Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice implicate în procesul tehnologic și propuneți o metodă pentru eliminarea produșilor nocivi.

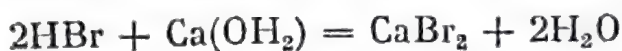
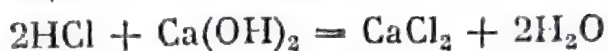
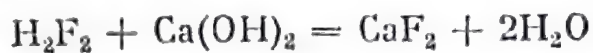
U.R.S.S. 1979

R. Apatita este un mineral natural cu compoziția  $Ca_{10}X_2(PO_4)_6$  sau  $CaX_2 \cdot 3Ca_3(PO_4)_2$  — în care  $X$  este un halogen (mai frecvent fluorul, uneori clorul și rareori bromul). Compoziția fosforitei naturale este  $Ca_3(PO_4)_2$ .

Îngrășămintele fosfatice se produc prin reacția:



La tratarea apatitei cu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrat se degajă produși secundari poluanți :  $\text{H}_2\text{F}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ , eventual  $\text{Br}_2$  (vezi problema 9—23) care se pot absorbi prin trecerea gazelor în lapte de var — suspensie de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .



27. Se compară trei acizi ai fosforului cu formula generală  $\text{H}_3\text{PO}_x$ , unde  $x$  sînt numere întregi, mici și diferite. Afirmațiile de mai jos se referă la proprietățile acestor acizi : a) acidul este tribazic ; b) acidul este monobazic ; c) acidul este dibazic ; d) acidul se formează prin reacția  $\text{PCl}_3$  cu apa ; e) sarea de sodiu a acidului se formează prin reacția fosforului alb cu  $\text{NaOH}$  ; f) acidul se formează prin oxidarea fosforului cu  $\text{HNO}_3$  concentrat ; g) acidul poate fi oxidat de soluții apoase de  $\text{Cu}$  (II), dar nu poate fi oxidat de soluții ale sărurilor de  $\text{Ag}$  (I) ; h) acidul nu poate fi oxidat cu  $\text{KMnO}_4$ .

1) Să se completeze formulele următoare cu valorile corectate ale lui  $x$  și să se indice cu o literă în pătratul corespunzător afirmația care se referă la acidul respectiv :

$\text{H}_3\text{PO}_x$				
$\text{H}_3\text{PO}_x$				
$\text{H}_3\text{PO}_x$				

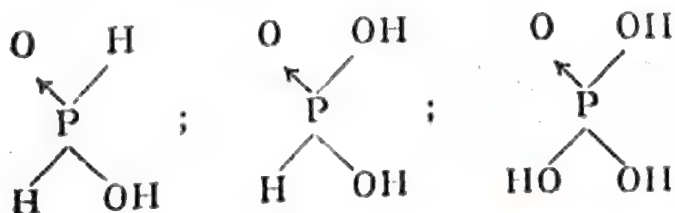
2) Să se scrie formulele structurale ale celor trei acizi ;

3) Să se exprime prin ecuații chimice procesele indicate în afirmațiile d), e) și f).

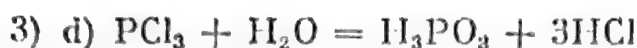
R. S. Cehoslovacă 1977

R. 1) Fosforul formează patru ortoacizi cu formula generală  $\text{H}_3\text{PO}_x$  ( $x = 2, 3, 4, 5$ ).  $\text{H}_3\text{PO}_5$  este un peroxoacid, cu caracter oxidant, care nu corespunde descrierilor de mai sus. Formulele acizilor sînt prin urmare  $\text{H}_3\text{PO}_2$  — hipofosforos (afirmațiile b' și e)),  $\text{H}_3\text{PO}_3$  (c, d, g) și  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (a, f, h).

2)







28. La trecerea compusului gazos  $\text{A}_x\text{B}_y$  peste oxid cupric încălzit, se obțin 2,7 g apă iar masa tubului cu oxid cupric crește cu 5,1 g. Determinați formula compusului  $\text{A}_x\text{B}_y$ .

R. În aceste condiții are loc oxidarea compusului  $\text{A}_x\text{B}_y$  cu oxigenul din  $\text{CuO}$ . Se formează (de exemplu) oxidul elementului B, iar elementul A se combină cu Cu. Deoarece se obține apă, rezultă că B este hidrogenul, iar  $\text{A}_x\text{B}_y$  este hidrura elementului A ( $\text{AH}_y$ ). În 2,7 g apă sînt 2,4 g O și 0,3 g H. Creșterea masei tubului este egală cu diferența dintre cantitatea de element A care s-a combinat cu cuprul și cantitatea de oxigen pierdută de  $\text{CuO}$  prin formarea apei. Masa de element A este deci:  $5,1 + 2,4 = 7,5$  g. Se poate scrie:

$$\frac{E_A}{1} = \frac{7,5}{0,3}; E_A = 25; M_A = E_A y = 25 \cdot y$$

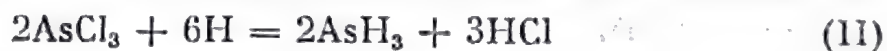
A este arsenul ( $M = 75$ ,  $y = 3$ ) iar  $\text{A}_x\text{B}_y$  are formula  $\text{AsH}_3$ .

29. 0,250 g aliaj de cupru și aluminiu se tratează cu un exces de  $\text{NaOH}$  și apoi se adaugă o soluție de  $\text{AsCl}_3$ . Se dezvoltă un gaz, care în anumite condiții depune 0,299 g de arsen. Se cere: a) să se scrie ecuațiile reacțiilor care au loc; b) să se determine compoziția procentuală a aliajului.

R. S. România 1974



Se obține hidrogen în stare născîndă (hidrogen atomic) care reduce combinațiile arsenului la hidrogen arseniat  $\text{AsH}_3$ :



(încălzire în absența aerului);

b)  $\text{Cu} \% = 56,93$ ;  $\text{Al} \% = 43,04$ .

## 12. Elementele grupei a IV-a principală (carbonul, siliciul) și compușii lor

1. Indicați ecuațiile reacțiilor chimice care au loc la încălzirea substanțelor următoare cu carbon:

a)  $P_4O_{10}$ ; b)  $As_4O_6$ ; c)  $CaO$ ; d)  $NaNH_2$ ; e)  $SiO_2$ .

R. D. Germană 1976

R. a)  $P_4O_{10} + 10C = P_4 + 10CO$ ; b)  $As_4O_6 + 6C = As_4 + 6CO$

c)  $CaO + 3C = CaC_2 + CO$ ; d) vezi problema 12.—15

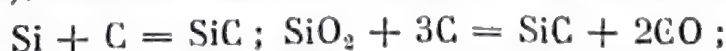
e)  $SiO_2 \xrightarrow[+CO]{+C} SiO \xrightarrow[+CO]{+C} Si \xrightarrow{+C} SiC$

2. Din trei elemente X, Y, Z, primele două aparțin aceleiași grupe a sistemului periodic. 1) X și Y reacționează la 970—1 230 K dând un compus de foarte mare duritate, ce conține 30% element X; 2) același compus poate fi obținut la o temperatură și mai ridicată prin reacția lui X cu  $YZ_n$ ; 3) există doi compuși gazoși ai elementului X cu Z, căror mase moleculare sînt în raportul 7 : 11.

Se cere: a) identificarea elementelor X, Y, Z; b) scrierea ecuațiilor reacțiilor ce au loc la temperatură foarte înaltă între elementul X și Y, și nomenclatura compusului obținut; c) scrierea ecuației reacției dintre X și  $YZ_n$  cu formarea aceluiași compus cu cel de la punctul 1); d) identificarea compușilor gazoși formați de X cu Z, ale căror mase moleculare sînt în raportul 7 : 11.

R. P. Polonă 1978

R. Compuși de mare duritate, ce se obțin la temperaturi foarte înalte, sînt carburile și borurile. Deci X = carbonul sau borul. Dintre carburile elementelor grupei a IV-a principală și borurile elementelor grupei a III-a principală, numai SiC (carborundul) verifică numeric (conține 30% C), X = C. Carbura de siliciu se obține prin reacțiile:



Deci: X = C, Y = Si, Z = O,  $YZ_n = SiO_2$  ( $n = 2$ ).

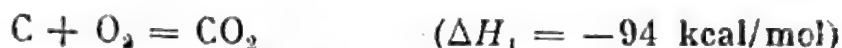
d) carbonul formează oxizii CO și  $CO_2$  a căror mase moleculare sînt în raportul  $28 : 44 = 7 : 11$ .



3. În ce raport trebuie amestecat cărbunele de lemn cu piatra de var, pentru ca să se obțină var nestins după începerea procesului fără a se consuma căldură din afară? Căldura de descompunere a pietrei de var este  $+43,5$  kcal/mol, căldura de ardere a carbonului este  $-94$  kcal/mol, iar pierderile de căldură sînt de 40%. (Se vor neglija impuritățile și procesele secundare).

Olimpiadă U.R.S.S.

R. Căldura utilă (60%) degajată din reacția :



trebuie să compenseze absorbția de căldură a reacției,



$n_1$  moli carbon trebuie să se amestece cu  $n_2$  moli  $CaCO_3$ . Trebuie să calculăm deci raportul  $r = \frac{m_C}{m_{CaCO_3}} = \frac{12n_1}{100n_2}$ .

Bilanțul termic se scrie :

$$-\frac{60}{100} \cdot 94n_1 + 43,5n_2 = 0,$$

de unde :

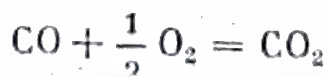
$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{43,5}{0,6 \cdot 94}; \quad r = \frac{12}{100} \cdot \frac{n_1}{n_2} = \frac{87}{940} \approx \frac{92,55}{1000}$$

4. După aprinderea a  $V_1 = 5$  l amestec de CO și oxigen mai rămîn  $V_2 = 4$  l amestec gazos. Care poate fi compoziția volumetrică a amestecului inițial și a celui final?

R. Raportul  $\frac{V_2}{V_1} = \frac{4}{5}$  este diferit de raportul stoichiometric  $\frac{CO}{CO + O_2} = \frac{1}{1,5}$ , deci unul din componente a fost în exces. Amestecul inițial conține  $x$  l CO și  $y$  l  $O_2$  :

$$x + y = V_1 \quad (1)$$

a)  $O_2$  în exces



Inițial (l) :

$$x \quad y \quad 0$$

Final (l) :

$$0 \quad y - \frac{x}{2} \quad x$$



Total amestec final (l) :

$$y - \frac{x}{2} + x = y + \frac{x}{2} = V_2 \quad (2)$$

Rezultă :

$$x = 2(V_1 - V_2) ; y = 2V_2 - V_1$$

Inițial :

$$\text{CO} \% = \frac{x}{V_1} \cdot 100 = \frac{2(V_1 - V_2)}{V_1} \cdot 100 ; \text{O}_2 \% = \frac{y}{V_1} \cdot 100 = \frac{2V_2 - V_1}{V_1} \cdot 100$$

Final :

$$\text{CO}_2 \% = \frac{x}{V_2} \cdot 100 = \frac{2(V_1 - V_2)}{V_2} \cdot 100 ; \text{O}_2 \% = \frac{y - \frac{x}{2}}{V_2} \cdot 100 = \frac{3V_2 - 2V_1}{V_2} \cdot 100$$

b) CO în exces

Inițial :

$$\text{CO} \% = \frac{x}{V_1} \cdot 100 = \frac{V_2}{V_1} \cdot 100 ; \text{O}_2 \% = \frac{y}{V_1} \cdot 100 = \frac{V_1 - V_2}{V_1} \cdot 100$$

Final :

$$\text{CO}_2 \% = \frac{2y}{V_1} \cdot 100 = \frac{2(V_1 - V_2)}{V_1} \cdot 100 ; \text{CO} \% = \frac{x - 2y}{V_1} \cdot 100 = \frac{3V_2 - 2V_1}{V_1} \cdot 100.$$

5. Într-o fabrică de sodă procesul tehnologic reclamă o cantitate de  $100 \text{ m}^3 \text{ CO}_2$  pe oră, măsurat la  $293 \text{ K}$  și  $770 \text{ mm Hg}$ . Ce cantitate de piatră de var cu un conținut de  $91\% \text{ CaCO}_3$  și  $3\% \text{ MgCO}_3$  trebuie supusă descompunerii termice pentru a satisface necesarul de  $\text{CO}_2$  al fabricii în 24 ore ?

Admitere Institutul Politehnic Timișoara 1970

R. În 24 ore se obțin  $V = 2400 \text{ m}^3 \text{ CO}_2$ , adică  $n_{\text{CO}_2} = \frac{pV}{RT} = 101,206 \text{ kmoli}$ . Fie  $m$  cantitatea de piatră de var necesară, ce conține  $\frac{91}{100} \cdot m \text{ kg CaCO}_3 \left( \frac{91}{100} \cdot \frac{1}{100} \cdot m \text{ kmoli} \right)$  și  $\frac{3}{100} \cdot m \text{ kg MgCO}_3 \left( \frac{3}{100} \cdot m \cdot \frac{1}{84} \text{ kmoli} \right)$ . Prin descompunerea carbonaților se obțin :  $n_{\text{CO}_2} = 91 \cdot 10^{-4} \cdot m + \frac{3}{84} \cdot 10^{-3} \cdot m = 95,5714 \cdot 10^{-4} \cdot m \text{ kmoli CO}_2$ .

$$m = \frac{101,206}{95,5714 \cdot 10^{-4}} = 10\,701,5 \text{ kg.}$$

6. Un amestec de gaze ocupă un volum de  $V \text{ m}^3$ . Amestecul conține  $V_1 \text{ m}^3 \text{ CO}$ ,  $V_2 \text{ m}^3 \text{ CO}_2$  și  $V_3 \text{ m}^3$  aer (20%  $\text{O}_2$  în volume). Amestecul trece succesiv prin următoarele transformări, sistemele fiind izolate de mediul extern: a) amestecul este trecut printr-o soluție în exces de  $\text{NaOH}$ , rămânând un volum  $V'$  de gaze; b) volumul  $V'$  se aprinde cu o scînteie electrică, gazul rămas avînd volumul  $V''$ ; c) volumul  $V''$  este trecut printr-o soluție de  $\text{NaOH}$ , gazul rămas în final ocupînd volumul  $V'''$ . Fiind date volumele  $V$ ,  $V'$ ,  $V''$ ,  $V'''$ , se cere: 1) volumele  $V_1$ ,  $V_2$  și  $V_3$ ; 2) masele componentelor, precum și masa moleculară medie a amestecului inițial; 3) concentrațiile componentelor amestecului inițial (kmoli/kg); 4) volumele soluțiilor 1N de  $\text{NaOH}$  în transformările a) și c), presupunînd că reacția este totală și că din reacție rezultă o sare neutră; 5) densitatea medie și densitatea medie față de aer a amestecului inițial. (Gazele sînt măsurate la  $0^\circ\text{C}$  și 1 atm).

Admitere Institutului Politehnic București 1971

$$\text{R.} \quad V_1 + V_2 + V_3 = V \quad (1)$$

$$(V_3 = 0,2V_3 \text{ m}^3 \text{ O}_2 + 0,8V_3 \text{ m}^3 \text{ N}_2)$$

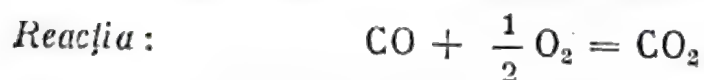
a) în  $\text{NaOH}$  se absoarbe numai  $\text{CO}_2$ :

$$V_1 + V_3 = V' \quad (2)$$

Din (1) și (2) se obțin imediat:  $V_2 = V - V'$

b) în funcție de valorile volumelor  $V_1$  și  $V_3$ , există mai multe posibilități de răspuns.

$$\text{b')} \text{ CO și O}_2 \text{ în raport stoichiometric } \left( \frac{V_{\text{CO}}}{V_{\text{O}_2}} = \frac{V_1}{0,2V_3} = 2; \quad V_1 = 0,4V_3 \right)$$



$$\text{Inițial (m}^3\text{):} \quad V_1 \quad 0,2V_3 \quad 0$$

$$\text{Final (m}^3\text{):} \quad 0 \quad 0 \quad V_1$$

$$\text{Total amestec final (m}^3\text{), (CO}_2 + \text{N}_2\text{)} \quad V_1 + 0,8V_3 + 0,4V_3 + 0,8V_3 = 1,2V_3 = V'' \quad (3')$$

$$\text{b'')} \text{ O}_2 \text{ în exces, } V_1 < 0,4V_3$$



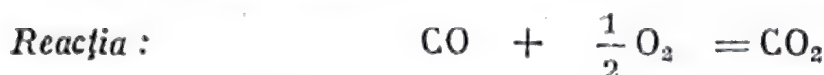
$$\text{Inițial (m}^3\text{):} \quad V_1 \quad 0,4V_3 \quad 0$$

$$\text{Final (m}^3\text{):} \quad 0 \quad 0,2V_3 - \frac{1}{2} V_1 \quad V_1$$

**Total amestec final** ( $\text{m}^3$ ), ( $\text{CO}_2 + \text{O}_2$  exces +  $\text{N}_2$ ):

$$0,2V_3 - 0,5V_1 + V_1 + 0,8V_3 = 0,5V_1 + V_3 = V'' \quad (3'')$$

b''')  $\text{CO}$  în exces,  $V_4 > 0,4V_3$



**Inițial** ( $\text{m}^3$ ):  $V_1$        $0,2V_3$        $0$

**Final** ( $\text{m}^3$ ):  $V_1 - 0,4V_3$        $0$        $0,4V_3$

**Total amestec** (final ( $\text{m}^3$ ), ( $\text{CO}_2 + \text{CO}$  exces +  $\text{N}_2$ ):

$$0,4V_3 + V_1 - 0,4V_3 + 0,8V_3 = V_1 + 0,8V_3 = V'' \quad (3''')$$

c) în urma absorbției în  $\text{NaOH}$  a  $\text{CO}_2$  produs prin arderea de la punctul b), mai rămâne un volum gazos:

c') format din azot:  $0,8V_3 = V''' \quad (4')$

c'') format din  $\text{O}_2 + \text{N}_2$ :

$$0,2V_3 - 0,5V_1 + 0,8V_3 = -0,5V_1 + V_3 = V''' \quad (4'')$$

c''') format din  $\text{CO} + \text{N}_2$ :

$$V_1 - 0,4V_3 + 0,8V_3 = V_1 + 0,4V_3 = V''' \quad (4''')$$

1') se rezolvă sistemul format din ecuațiile (1), (2), (3') și (4'), cu condiția  $V_1 = 0,4 \cdot V_3$  și rezultă:

$$V_3 = 2,5V_1 = \frac{5}{7} V' = \frac{5}{6} V'' = \frac{5}{4} V'''.$$

1'') sistemul este format din ecuațiile (1), (2), (3'') și (4''), cu condiția  $V_1 < 0,4V_3$ .

$$\begin{cases} V_1 + V_2 + V_3 = V \\ V_1 + V_3 = V' \\ 0,5 \cdot V_1 + V_3 = V'' \\ -0,5 \cdot V_1 + 0,4 \cdot V_3 = V''' \end{cases} \quad (4 \text{ ecuații cu } 3 \text{ necunoscute})$$

Condițiile de compatibilitate ale sistemului sînt:

— determinantul principal să fie diferit de zero:

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0,5 & 0 & 1 \end{vmatrix} = -0,5 \neq 0$$



— determinantul caracteristic să fie zero :

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & V \\ 1 & 0 & 1 & V' \\ 0,5 & 0 & 1 & V'' \\ -0,5 & 0 & 0,4 & V''' \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 1 & V' \\ 0,5 & 1 & V'' \\ -0,5 & 0,4 & V''' \end{vmatrix} = -\frac{1}{10} \begin{vmatrix} 2 & 5 & V' \\ 1 & 5 & V'' \\ -1 & 2 & V''' \end{vmatrix} =$$

(Se dezvoltă după coloana a II-a)

(Se înmulțesc coloanele I și II cu 2, respectiv 5)

(Se adună linia a III-a la a II-a și a III-a înmulțită cu 2 la prima)

$$= -\frac{1}{10} \begin{vmatrix} 0 & 0 & V' + 2V''' \\ 0 & 7 & V'' + V''' \\ 1 & 2 & V''' \end{vmatrix} = \frac{1}{10} [9(V'' + V''') - 7(V' + 2V''')] = 0$$

Se obține condiția de compatibilitate a sistemului :

$$7V' - 9V'' + 5V''' = 0 \quad (5)$$

Soluțiile sistemului (1), (2), (3)'', sînt :

$$V_2 = V - V'; \quad V_1 = 2(V' - V''); \quad V_3 = 2V'' - V'.$$

1''') sistemul este format din ecuațiile (1), (2), (3''') și (4'''), cu condiția  $V_1 > 0,4V_3$ . Luîndu-se (1), (2) și (3''') ca ecuații principale, determinantul principal are valoarea  $0,2 \neq 0$ . Condiția de nulitate a determinantului caracteristic duce la relația

$$2V' - 3V'' + V''' = 0 \quad (6)$$

Soluțiile sistemului (1), (2), (3''') sînt :

$$V_2 = V - V', \quad V_1 = 5V'' - 4V'; \quad V_3 = 5(V' - V'')$$

$$2) - 2') m_{aer} = V \cdot \rho^0 = \frac{7}{5} V' \cdot \frac{28,9}{22,4}; \quad m_{co_2} = \frac{44}{22,4} (V - V');$$

$$m_{co} = \frac{2}{7} V' \cdot \frac{28}{22,4} \text{ (și analog pentru celelalte cazuri)}$$

$$\bar{M} = \frac{V_{co_2}}{V} \cdot 44 + \frac{V_{co}}{V} \cdot 28 + \frac{V_{aer}}{V} \cdot 28,9;$$

$$3) c_x = \frac{\frac{V_x}{22,4}}{\text{masa totală a amestecului}} \cdot 100 = \frac{\frac{V_x}{22,4}}{\sum_i V_i \cdot \rho_i^0} \cdot 100 = \frac{\frac{V_x}{22,4}}{\sum_i V_i \frac{M_i}{22,4}} \cdot 100 =$$

$$= \frac{V_x}{\sum_i V_i M_i} \cdot 100. \text{ De exemplu : } c_{co_2} = \frac{V_2}{28V_1 + 44V_2 + 28,9V_3} \cdot 100 \text{ etc.}$$

4) volumul soluțiilor de NaOH ( $m^3$ ):

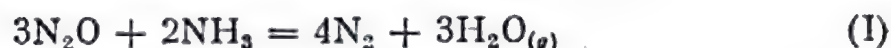
$$V_a = \frac{2V_1}{22,4} = \frac{V - V'}{11,2}; \quad V'_c = \frac{V''_1}{11,2}; \quad V''_c = \frac{V''_1}{11,2}; \quad V'''_c = \frac{0,4 \cdot V_3}{11,2}.$$

$$5) \bar{\rho}^o = \frac{\bar{M}}{22,4}; \quad d_{aer} = \frac{\bar{M}}{28,9}.$$

7. Într-o autoclavă sînt volume egale de amoniac și de oxid gazos X la presiune și temperatură ridicată. În aceste condiții, densitățile celor două gaze sînt:  $\rho_{NH_3} = 25,72 \text{ g/l}$  și respectiv  $\rho_X = 66,56 \text{ g/l}$ . După încetarea reacției, se constată că presiunea în vas este mai mică decît valoarea inițială. Să se identifice compusul X.

$$R. \rho_{NH_3} = \frac{pM_{NH_3}}{RT}; \quad \rho_X = \frac{pM_X}{RT}, \text{ de unde: } M_X = \frac{M_{NH_3}}{\rho_{NH_3}} \cdot \rho_X = 44$$

Oxizii gazoși cu masa moleculară egală cu 44 sînt  $N_2O$  și  $CO_2$  (vezi problema 24.—15). Reacțiile posibile sînt:



Scăderea presiunii ar putea avea loc numai în urma reacției (II) (cu  $\Delta v < 0$ ). Rezultă  $X = CO_2$ .

8. La ce volum trebuie aduși prin diluare  $150 \text{ cm}^3$  soluție 15,3% de  $Na_2CO_3$  ( $\rho = 1,16 \text{ g (cm}^3)$ ) pentru a obține o soluție cu concentrația 0,5 M?

Olimpiadă 1974

$$R. V \approx 500 \text{ cm}^3.$$

9. Un mineral din grupa carbonaților a fost supus analizei care a indicat că 1 g de mineral conține 0,3040 g CaO și 0,2173 g MgO. În urma acțiunii HCl, din 1 g mineral s-au eliberat în laborator 0,2076 l  $CO_2$  ( $21^\circ C$ , 993,2 mm Hg). Pe baza acestor rezultate stabiliți formula mineralului studiat.

R. S. Cehoslovacă 1977

R.  $m_{CO_2} = \frac{pVM}{RT} = 0,4945 \text{ g}$ . Mineralul conține numai CaO, MgO și  $CO_2$ :  $0,2173 + 0,3040 + 0,4945 = 1,0158 \text{ g}$  (diferența față de 1 g datorîndu-se erorilor experimentale și impurităților).  
Fie  $x \text{ CaO} \cdot y \text{ MgO} \cdot z \text{ CO}_2$  formula mineralului:

$$\frac{56x}{0,3040} = \frac{40y}{0,2173} = \frac{44z}{0,4945}$$

Se obține:  $CaO \cdot MgO \cdot 2 CO_2$  sau  $CaCO_3 \cdot MgCO_3$  (dolomitul).

10. O probă ce conține numai  $\text{CaCO}_3$  și  $\text{MgCO}_3$  s-a calcinat energic. Proba calcinată cîntărește jumătate din proba inițială. Să se calculeze procentele de  $\text{CaCO}_3$  și  $\text{MgCO}_3$  din probă.

R. S. România 1974

R. Proba inițială, ce conține  $x$  moli  $\text{MgCO}_3$  și  $y$  moli  $\text{CaCO}_3$ , formează prin încălzire  $\text{MgO}$  și  $\text{CaO}$ . Rezultă relația :

$$\frac{\text{masă oxizi}}{\text{masă carbonați}} = \frac{40x + 56y}{84x + 100y} = \frac{1}{2},$$

de unde

$$x = 3y \left( \frac{x}{y} = 3 \right)$$

Amestecul de carbonați conține :

$$\text{MgCO}_3 \% = \frac{84x}{84x + 100y} \cdot 100 = \frac{8400}{84 + (y/x)} = 71,59$$

$$\text{CaCO}_3 \% = \frac{100y}{84x + 100y} \cdot 100 = \frac{10000}{84(x/y) + 100} = 28,41.$$

11. Se calcinează 1,694 g amestec de  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CdCO}_3$  și  $\text{BaCO}_3$  la temperatura de  $480^\circ\text{C}$ , cînd  $\text{MgCO}_3$  și  $\text{CdCO}_3$  trec în oxizii respectivi iar  $\text{BaCO}_3$  nu se modifică. După calcinare se obține un reziduu care cîntărește 1,215 g. Acesta se dizolvă în 20  $\text{cm}^3$  soluție 2N de  $\text{HCl}$ . După încetarea degajării de  $\text{CO}_2$  se titrează excesul de  $\text{HCl}$  cu 18,9  $\text{cm}^3$  soluție 0,741N de  $\text{NaOH}$ . Care este compoziția amestecului de carbonați ?

R. P. Ungară 1975

R.  $\text{MgCO}_3 \% = 34,47$  ;  $\text{CdCO}_3 \% = 33,01$  ;  $\text{BaCO}_3 \% = 32,50$ .

12. Trătînd o cantitate de 1,267 g sodă cristalizată cu o cantitate în exces de soluție de  $\text{HCl}$  se degajă 100,8  $\text{cm}^3$  gaz (c.n.). La descompunerea a 0,715 g dintr-un alt eșantion de sodă cristalizată, s-au întrebuințat 50  $\text{cm}^3$  soluție 0,2N de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . După descompunerea completă a sodei, excesul de acid a fost neutralizat cu 50  $\text{cm}^3$  soluție 0,1N de  $\text{NaOH}$ , folosindu-se ca indicator metiloranjul.

a) În primul tip de sodă, cîți moli de apă revin la un mol de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ?

b) Este oare echivalentă compoziția celor două tipuri de sodă ?

Olimpiada Internațională de Chimie 1970

R. Formulele celor două tipuri de sodă sînt  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , respectiv  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ .

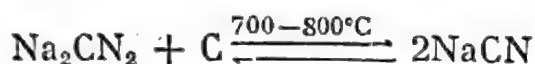
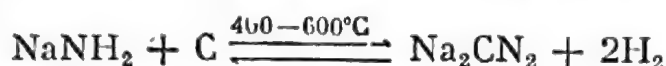




$y = 10^{-3}$ ;  $z = 19 \cdot 10^{-3}$ . Volumul  $\text{CO}_2$  absorbit este  $22,4(y + 2z) = 873,6 \cdot 10^{-3}$  l; masa probei inițiale este:  $100(y + 2z) = 3,9$  g.

*Observație:* Apa de var poate absorbi conform reacției (II) maximum  $2 \cdot 0,02 = 0,04$  moli  $\text{CO}_2$ . Deci trebuie ca  $x \leq 0,04$  pentru ca problema să aibă sens.

14. Ce reacții chimice pot avea loc la încălzirea unui amestec de sodiu metallic și cărbune într-un curent de amoniac uscat? Răspunsul reprezentați-l prin ecuațiile chimice ale proceselor.



15. Un amestec de două substanțe solide simple a fost tratat cu exces de  $\text{HCl}$ , degajându-se 0,896 l de gaz și rămânând 0,56 g reziduu care nu se dizolvă în exces de acid. Într-o a doua experiență, 1,52 g din același amestec au fost preluate cu o soluție 10% de  $\text{NaOH}$  în exces și s-au degajat 0,896 l de gaz, rămânând încă 0,96 g substanță ce nu se dizolvă în excesul de soluție alcalină. În experiența a treia aceeași cantitate din amestecul inițial a fost calcinată în absența aerului, la o temperatură înaltă, formându-se o substanță ce se dizolvă complet în  $\text{HCl}$  cu degajarea a 0,448 l dintr-un gaz X. Întreaga cantitate de gaz X se introduce într-un vas de 1 l închis ermetic, umplut cu oxigen (c.n.), ceea ce duce la micșorarea presiunii înăuntrul vasului de aproximativ 10 ori. Să se dovedească prin calcul acest lucru și să se scrie ecuațiile reacțiilor descrise. (Gazele sînt măsurate în condiții normale).

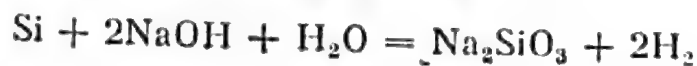
Olimpiada Internațională de Chimie 1972

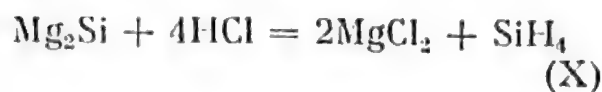
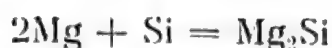
R. În prima experiență se degajă  $\text{H}_2$ , se dizolvă numai substanța simplă A și rămîn 0,56 g B. În a doua experiență se degajă de asemenea  $\text{H}_2$ , se dizolvă numai B și rămîn 0,96 g A. Deoarece  $1,52 - 0,96 = 0,56$  rezultă că în ambele experiențe s-a folosit aceeași cantitate de amestec:

$$\frac{E_A}{11,2} = \frac{0,96}{0,896}; \quad E_A = 12 \quad (\text{A} = \text{Mg})$$

$$\frac{E_B}{11,2} = \frac{0,56}{0,896}; \quad E_B = 7 \quad (\text{B} = \text{Si})$$

(se exclude  $\text{B} = \text{Li}$ , care ar reacționa cu  $\text{HCl}$ )





(se observă că Mg și Si sînt în cantități echivalente)



0,448 l  $\text{SiH}_4$  ard în 0,448 l  $\text{O}_2$ . După ardere (apa se condensează) în vas mai rămîn  $1 - 0,448 - 0,448 = 0,104$  l  $\text{O}_2$  aflat în exces :

$$p_0 V_0 = p_1 V_1; \quad \frac{p_1}{p_0} = \frac{V_0}{V_1} = \frac{0,104}{1} \approx \frac{1}{10}$$

16. Prin introducerea gazului foarte răspîndit X într-un vas de sticlă conținînd gazul U, care are aceeași densitate ca și gazul X, în vas rămîne numai puțin nisip umed. Cum pot fi obținute gazele X și U în labotatoare ?

Olimpiadă U.R.S.S.

R. În urma reacției se obține nisip ( $\text{SiO}_2$ ) și apă. Rezultă că X este oxigenul, iar U o hidrură de Si (un silan). Silanul cu masa moleculară egală cu a oxigenului (32) este  $\text{SiH}_4$ .

17. Să se denumească în două moduri compusul  $\text{SiCl}_4$ .

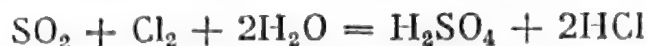
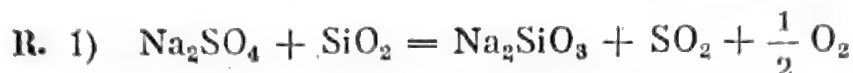
R. a) tetraclorură de siliciu ; b) tetracloremonosilan (deoarece se poate considera — analogie cu  $\text{CCl}_4$  — că se obține prin substituție atomilor de H din  $\text{SiH}_4$  cu atomi de clor).

18. Sulfatul de sodiu se încălzește la roșu cu un exces de silice. Gazele care se degajă, dintre care unul este perfect insolubil, sînt trecute în apă de clor. Se adaugă o soluție de  $\text{BaCl}_2$  și se obține un precipitat alb, care spălat și uscat cîntărește 0,7 g. Cîte grame de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  s-au folosit ? Care este volumul gazos total degajat (273 K, 1 atm) ? Dar natura și volumul gazului insolubil degajat ? ; 2) Reziduul obținut la punctul 1) este reluat cu apă caldă, spălat și filtrat. Se obține un alt reziduu, care spălat și uscat cîntărește 2,820 g. Cîte grame de silice s-au încălzit la punctul 1) împreună cu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ? ; 3) Reziduul de la punctul 2) se împarte în două părți egale : a) prima se topește la roșu cu un exces de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  și dă, după răcire, un rest care se dizolvă complet în apă caldă. Soluțiilor obținute li se adaugă HCl în exces, formîndu-se un precipitat care se spală, se calcinează și se cîntărește. Scrieți reacțiile care dau naștere la acest precipitat. Care este natura și masa sa ? ; b) a doua parte se încălzește cu un exces de  $\text{CaF}_2$  în  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , cînd se degajă un gaz care este captat în întregime în apă. Se formează un precipitat care se separă prin filtrare, se calcinează și se cîntărește. Scrieți reacțiile respective, arătați care este natura și



masa precipitatului. Soluția obținută prin filtrare este acidă. De ce? Ce volum de soluție 1N de NaOH este necesar pentru neutralizare?

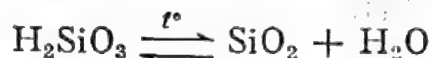
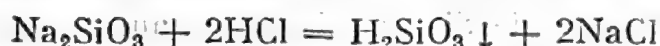
Institutul de Mine — Paris



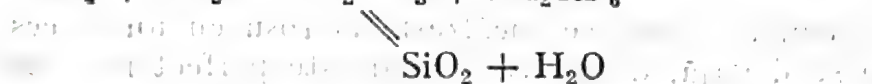
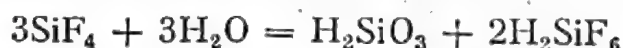
Gazul insolubil în apă este oxigenul. Conform reacțiilor, la 0,7 g  $\text{BaSO}_4$  corespund 0,426 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 67,30 cm<sup>3</sup>  $\text{SO}_2$  și 33,65 cm<sup>3</sup>  $\text{O}_2$ , adică un amestec gazos de  $\approx 101$  cm<sup>3</sup>; 2) reziduul obținut la punctul 1) este format din  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  + excesul de  $\text{SiO}_2$ , din care numai  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  este solubil. Deci excesul de  $\text{SiO}_2$  reprezintă 2,820 g. În reacțiile de la punctul 1), în interacțiune cu 0,426 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  au intrat  $\frac{92}{146} \cdot 0,426 = 0,276$  g  $\text{SiO}_2$ .

Cantitatea totală de  $\text{SiO}_2$  introdusă a fost:  $2,820 + 0,276 = 3,096$  g.

3) a)  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2$ . Reziduul solid, format din  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  și excesul de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , este complet solubil. HCl depune din soluția formată silica hidratată:



Prin reacțiile arătate se regenerează cantitatea inițială de  $\text{SiO}_2$ .



Se regenerează numai 1/3 din cantitatea inițială de  $\text{SiO}_2$  (0,47 g). Soluția este acidă datorită prezenței  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  ( $10,2173 \cdot 10^{-3}$  moli).

$\text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Pentru neutralizare sînt necesari  $2 \cdot 10,2173 \cdot 10^{-3}$  moli NaOH (aproximativ 20,43 cm<sup>3</sup> soluție 1N de NaOH).

19. Pentru obținerea cimentului Portland cu următoarea compoziție relativă:  $\text{SiO}_2 \cdot 2,75\text{CaO}$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ , se pornește de la argilă și calcar. Cunoscîndu-se compoziția procentuală a celor doi componenți, se cere proporția în care aceștia trebuie să se amestece.

	$\text{SiO}_2\%$	$\text{Al}_2\text{O}_3\%$	$\text{Fe}_2\text{O}_3\%$	$\text{CaO}\%$	% Pierderi la calcinare
argilă	64,5	14,6	6,1	5,6	9,2
calcar	1,3	0,8	0,3	54,4	43,2

Care este compoziția procentuală în  $\text{CaCO}_3$  a amestecului crud (inițial)?

Probă de selecție pentru O.I.Ch. 1974

R. Pentru a se obține compoziția cimentului Portland, 1 kg de argilă trebuie să se amestece cu  $x$  kg calcar. În 1 kg argilă sînt 0,645 kg  $\text{SiO}_2$ , 0,146 kg  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,061 kg  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  și 0,056 kg  $\text{CaO}$ . În  $x$  kg calcar sînt :

$$\frac{1,3}{100} \cdot x \text{ kg SiO}_2, \quad \frac{0,8}{100} x \text{ kg Al}_2\text{O}_3, \quad \frac{0,3}{100} x \text{ kg Fe}_2\text{O}_3 \text{ și } \frac{54,4}{100} x \text{ kg CaO.}$$

În  $(1 + x)$  kg amestec de calcar + argilă se vor găsi deci :

$$\frac{64,5}{100} + \frac{1,3}{100} x = \frac{64,5 + 1,3x}{100} \text{ kg SiO}_2, \text{ adică } n_1 = \frac{64,5 + 1,3x}{60 \cdot 100} \text{ kmoli SiO}_2,$$

la care trebuie să corespundă, conform compoziției relative a cimentului Portland,  $2,75 \cdot n_2$  kmoli  $\text{CaO}$ ;

$$0,061 + \frac{0,3}{100} x = \frac{6,1 + 0,3x}{100} \text{ kg Fe}_2\text{O}_3, \text{ adică } n_2 = \frac{6,1 + 0,3x}{160 \cdot 100} \text{ kmoli Fe}_2\text{O}_3,$$

la care corespund  $3n_2$  kmoli  $\text{CaO}$ ;

$$0,146 + \frac{0,8}{100} x = \frac{14,6 + 0,8x}{100} \text{ kg Al}_2\text{O}_3, \text{ adică } n_3 = \frac{14,6 + 0,8x}{102 \cdot 100} \text{ kmoli Al}_2\text{O}_3$$

la care corespund  $n_3$  kmoli  $\text{CaO}$ ;

$$0,526 + \frac{54,4}{100} x = \frac{5,6 + 54,4x}{100} \text{ kg CaO, adică } n_4 = \frac{5,6 + 54,4x}{56 \cdot 100} \text{ kmoli CaO.}$$

Conform compoziției date, cantitatea de  $\text{CaO}$  trebuie să verifice relația :

$$2,75n_1 + n_2 + 3n_3 = n_4$$

$$2,75 \cdot \frac{64,5 + 1,3x}{60 \cdot 100} + \frac{6,1 + 0,3x}{160 \cdot 100} + 3 \cdot \frac{14,6 + 0,8x}{102 \cdot 100} = \frac{5,6 + 54,4x}{56 \cdot 100}$$

De unde  $x \approx 3,75$ . Raportul de amestecare trebuie să fie deci argilă : calcar =  $1 : x = 1 : 3,75$ .

$n_4 = \frac{5,6 + 54,4x}{56 \cdot 100}$  kmoli  $\text{CaO}$  se obțin prin descompunerea termică a  $n_4$  kmoli  $\text{CaCO}_3$  ( $100 \cdot n_4$  kg). Amestecul crud,  $(1 + x)$  kg, conține :

$$\text{CaCO}_3 \% = \frac{100 \cdot n_4}{1 + x} \cdot 100 = \frac{5,6 + 54,4x}{56(1 + x)} \cdot 100 = 78,79$$

20. Se dă următoarea serie de reacții :



a) Analizînd natura fiecărei reacții să se determine din ce clasă de combinații face parte fiecare din substanțele A, B, D, E ;

b) Prin încălzirea la  $420^{\circ}\text{C}$  a  $m_1 = 2$  g compus E rămîne un reziduu solid ce cîntărește  $m_2 = 1,75$  g. Să se identifice substanțele notate cu A, B, D, E și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice.

R. a) Prima reacție reprezintă reducerea aluminotermică (intră Al și iese  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a oxizilor în vederea obținerii elementelor. Deci A este un oxid, iar B un element. Cum însă B se combină cu magneziul, el trebuie să aibe un caracter electrochimic diferit de magneziu, adică B este un nemetal. Mai mult, metoda se aplică evident numai oxizilor solizi și elementele care se obțin, tot solide, trebuie să aibă afinitate relativ scăzută față de aluminiu. Substanța D este un compus binar de forma  $\text{Mg}_x\text{B}_2$ . În (IV), se observă că prin oxidarea compusului E se obține un element B și apă. Hidrogenul din apa formată astfel nu poate proveni decît dintr-o hidrură a elementului B. Deci E este o hidrură gazoasă. b) La  $420^{\circ}\text{C}$  are loc disocierea termică a hidrurii  $\text{BH}_x$  cu formarea a  $m_2$  g element B și  $(m_1 - m_2)$  g hidrogen :

$$\frac{E_B}{1} = \frac{m_2}{m_1 - m_2}; \quad E_B = 7 \Rightarrow M_B = 7x$$

Verifică condițiile problemei numai siliciul ( $B = \text{Si}$ ,  $M_B = 28$ ,  $x = 4$ )  
 $A = \text{SiO}_2$ ,  $D = \text{Mg}_2\text{Si}$  și  $E = \text{SiH}_4$ .



### 13. Borul și compușii săi

1. Prin încălzirea în atmosferă de oxigen a 5,4 g amestec de două substanțe simple solide, s-au obținut 11 g amestec de oxizi. Prin tratarea a 5,4 g amestec inițial cu soluție în exces de NaOH s-au degajat 6,72 l (c.n.) de gaz și au rămas 3,2 g substanță cu o culoare frumoasă, care nu se dizolvă în soluție de HCl sau baze. Dacă aceeași cantitate de amestec se tratează cu  $\text{HNO}_3$  concentrat și gazul degajat se barbotează prin 700 cm<sup>3</sup> soluție 2N de KOH, concentrația soluției se micșorează de aproximativ 2 ori. Să se scrie ecuațiile tuturor transformărilor descrise și să se determine prin calcul substanțele din amestec.

Probă suplimentară — O.I.Ch. 1972

R. Fie  $m_A$ ,  $m_B$  cantitățile de element A, respectiv B din amestec :

$$m_A + m_B = 5,4 \quad (1)$$

Masa oxigenului consumat pentru oxidare este  $11 - 5,4 = 5,6$  g. Notînd echivalenții elementelor cu  $E_A$  și  $E_B$ , cantitatea de oxigen necesară se calculează astfel :

$$\frac{E_A}{8} = \frac{m_A}{a_1}; \quad \frac{E_B}{8} = \frac{m_B}{a_2}$$

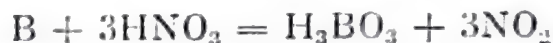
$$a_1 + a_2 = 8 \left( \frac{m_A}{E_A} + \frac{m_B}{E_B} \right) = 5,6 \quad (2)$$

Gazul ce se degajă la tratarea amestecului cu NaOH nu poate fi decît hidrogenul ; nu se dizolvă astfel decît un component al amestecului (de exemplu B). Prin urmare, amestecul conține  $m_A = 3,2$  g element A și  $m_B = 2,2$  g element B.

$$\frac{E_B}{11,2} = \frac{2,3}{6,72}; \quad E_B = 3,66 \rightarrow M_B = 3,66x$$

Pentru  $x = 3$  se obține  $M_B \approx 11$  (B este deci borul). Din (2) se determină  $E_A : E_A = \frac{m_A E_B}{0,7 E_B - m_B} = 32$ .  $M_A = 32y$ . Corespunde  $M_A = 64$ , A = Cu.

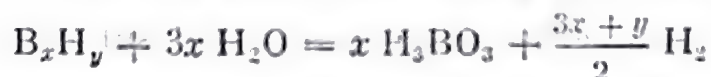
Reacții:



2. 0,04 moli dintr-un compus al borului cu hidrogenul formează prin reacția cu apa 12,36 g de  $H_3BO_3$  și 11,90 l  $H_2$  (20°C, 800 mm Hg). Scrieți ecuația reacției și determinați formula moleculară a compusului de bor.

R. P. Ungară 1975

R. Reacția de hidroliză a boranului  $B_xH_y$  este următoarea:



Din 0,04 moli de hidrură se vor obține:

$$0,04x \cdot 62 = 12,36 \text{ g de } H_3BO_3 \quad (1)$$

și

$$0,04 \left( \frac{3x+y}{2} \right) \cdot \frac{PV}{RT} = 0,52 \text{ moli de } H_2 \quad (2)$$

Din (1) și (2) se obține  $x = 5$ ,  $y = 11$  ( $B_5H_{11}$ )



3. La arderea a 0,7 g compus volatil  $A_xB_y$  se obțin 1,75 g substanță solidă D și apă. Să se determine prin calcul formula compusului  $A_xB_y$  și să se calculeze densitatea față de aer a acestuia.

R. În urma procesului de ardere se formează oxizii elementelor A și B. Deoarece se obține apă, rezultă că B este hidrogenul, iar  $A_xB_y$  este o hidrură volatilă  $AH_y$ . Ecuația reacției este:



Rezultă egalitatea:

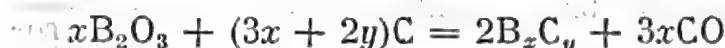
$$\frac{2(M_A + y)}{2M_A + 16y} = \frac{M_A + y}{M_A + 8y} = \frac{\frac{M_A}{y} + 1}{\frac{M_A}{y} + 8} = \frac{E_A + 1}{E_A + 8} = \frac{0,7}{1,75}$$

( $M_A$  este masa atomică a elementului A,  $y$  — valența lui,  $E_A = \frac{M_A}{y}$ )  
 $E_A = 3,66$ ;  $M_A = 3,66y$ . Consultînd tabelul periodic, se alege  $M_A \approx 11$  pentru  $y = 3$  (A este borul). Hidrura borului există însă numai sub formă de dimer  $B_2H_6$ . Deci  $A_xB_y$  este  $B_2H_6$ , iar D este  $B_2O_3$ .

$$d_{\text{aer}} = \frac{28}{28,9} = 0,968.$$

4. Prin topirea unui amestec de 0,5 g  $B_2O_3$  cu 0,3 g C, în absența aerului, se obține carbura de bor. Să se determine formula carburii de bor, dacă în topitura obținută după reacție nu mai există carbon liber, iar din reacție se degajă numai CO.

R. Fie  $B_xC_y$  formula carburii de bor. Oxigenul din  $B_2O_3$  se regăsește după reacție integral în CO, deci ecuația reacției este:



Rezultă:  $B_2O_3$  (g)      C(g)

$$\left| \begin{array}{cc} 66x & (3x + 2y) \cdot 12 \\ 0,5 & 0,3 \end{array} \right| = 0, \quad \frac{x}{y} = 4$$

Cea mai simplă formulă a carburii de bor este  $B_4C$  ( $y = 1$ ,  $x = 4$ ).

5. Prin evaporarea lentă a  $m$  grame soluție de concentrație  $c$  % a unei substanțe X se obțin  $m'$  grame cristale. Determinați numărul de molecule de apă din hidratul substanței. Se cunoaște masa moleculară  $M$  a substanței anhidre. Aplicație pentru  $X = Na_2B_4O_7$ ,  $m = 300$  kg,  $m' = 113,5$  g,  $c = 20$  %.

R. Prin evaporarea lentă a soluțiilor se obțin de obicei cristale de hidrat. Fie  $x$  numărul moleculelor de apă dintr-o moleculă de hidrat.

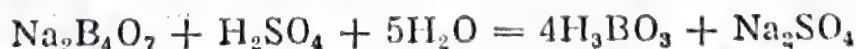
Substanță anhidră (g)      Hidrat (g)

$$\left| \begin{array}{cc} M & M + 18x \\ m \frac{c}{100} & m' \end{array} \right| = 0, \quad x = \frac{M(100m' - mc)}{18mc}$$

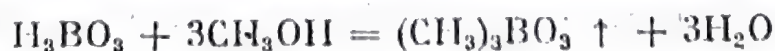
Formula hidratului  $Na_2B_4O_7$  ( $M = 202$ ) este  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ .

6. Pentru îndepărtarea acidului boric din soluțiile sărurilor sale se procedează astfel: se adaugă acid sulfuric, apoi alcool metilic și se fierbe. Descrieți cu ajutorul ecuațiilor chimice procesele care au loc.

R.  $H_2SO_4$  fiind un acid tare, înlocuiește  $H_3BO_3$  din sărurile sale:



— Cu  $CH_3OH$  se formează esterul trimetilic al  $H_3BO_3$ , care distilă:





## 14. Generalități despre metale

1. Un minereu brut de crom, cromitul, de compoziție  $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 \cdot x\text{SiO}_2$  conține 41,82% Cr. a) Care este procentul impurităților de  $\text{SiO}_2$  în minereul de crom? b) Care este proporția masică Fe : Cr în minereul brut?

R. P. Polonă 1978

R. a) Cromitul brut conține :  $\text{Cr}\% = \frac{2 \cdot 52}{224 + 60x} \cdot 100 = 41,82$ ;  
 $x \approx 0,4$  și  $\text{SiO}_2\% = \frac{60x}{22 \cdot 4 + 60x} \cdot 100 = 9,67$ .

b) Proporția masică Fe : Cr este  $56 : 2 \cdot 52 = 7 : 13$ .

2. Ce costă mai mult după părerea dvs. : un gram de clorură de radium sau un gram de bromură de radium? Explicați răspunsul.

Olimpiadă U.R.S.S.

R. Elementul prețios este evident radiul; combinațiile vor fi cu atât mai scumpe cu cât conținutul Ra% este mai mare. Deci mai scumpă este  $\text{RaCl}_2$ .

3. Cu ajutorul sistemului periodic al elementelor scrieți configurația electronică a elementului scandiu.

R. D. Germană 1976

R.  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$

4. 200 g soluție apoasă de clorură a unui metal divalent s-au împărțit în două părți egale. În prima parte s-a introdus o lamelă de fier, în a doua una de cadmiu. Tot metalul din soluții s-a depus pe plăcuță. Masa celui de fier a crescut cu 0,1 g, iar a celei de cadmiu a scăzut cu 0,6 g. Determinați formula clorurii metalice și concentrația soluției.

Olimpiadă U.R.S.S.

R.  $\text{Me}^{2+} + \text{Fe} = \text{Me} + \text{Fe}^{2+}$ ;  $\text{Me}^{2+} + \text{Cd} = \text{Me} + \text{Cd}^{2+}$

În fiecare porțiune de 100 g soluție sînt  $m$  grame metal Me care reacționează cu  $x$  grame Fe, respectiv  $y$  grame Cd (evident, metalul Me se află în urma Fe și Cd în seria potențialelor electrochimice și are masa ato-

mică mai mare decât cea a fierului, însă mai mică decât cea a Cd :  $56 < A_{\text{Me}} < 112$ ). Rezultă ecuațiile :

$$m - x = 0,1 \qquad x = m - 0,1 \qquad (1)$$

$$y - m = 0,6 \qquad y = m + 0,6 \qquad (2)$$

$$\begin{vmatrix} A_{\text{Me}} & 56 \\ m & x \end{vmatrix} = 0 \qquad \begin{vmatrix} A_{\text{Me}} & 112 \\ m & y \end{vmatrix} = 0$$

$$A_{\text{Me}} = \frac{56m}{x} \qquad (3); \qquad A_{\text{Me}} = \frac{112m}{y} \qquad (4)$$

Rezultă  $m = 0,8$  g și  $A_{\text{Me}} = 64$  ( $\text{Me} = \text{Cu}$ ).  $0,8$  g ( $0,0125$  at-g) Cu sînt cuprinși în  $0,0125$  moli  $\text{CuCl}_2$ .

$$c_{\text{soluție}} = \frac{0,0125 \cdot 135}{100} \cdot 100 = 1,68\% \text{ CuCl}_2.$$

5. O placă metalică se introduce într-o soluție de  $\text{CuSO}_4$ . După un timp se scoate placa, se usucă și se constată că masa ei a crescut cu  $\Delta m$  grame. Pentru care metal  $\Delta m$  este maxim ?

R. Fie  $x$  — masa de metal din care este formată placa care trece în soluție,  $y$  — masa de cupru care se depune pe placă ;  $E$  — echivalentul metalului din placă. Cantitățile  $y$  și  $x$  sînt proporționale cu echivalenții metalelor :

$$\frac{x}{y} = \frac{E}{32} \qquad (1)$$

Creșterea  $\Delta m$  a masei plăcii este egală cu diferența dintre cantitatea de Cu depusă și cantitatea  $x$  de metal dizolvată :

$$y - x = \Delta m \qquad (2)$$

Din (1) și (2) se obține :

$$\Delta m = x \left( \frac{32}{E} - 1 \right)$$

$\Delta m$  este maxim cînd  $x$  este maxim (s-a dizolvat întreaga placă) și  $E$  este minim. Cel mai mic echivalent-gram dintre metale îl are beriliul,  $E_{\text{Be}} = 4,5$  ;  $\max(\Delta m) = 6,11x$ .

5. O soluție ce conține amestecul a două cloruri ale unui metal în stările de oxidare (II) și (III) se supune electrolizei. Trecînd prin electrolit o cantitate de electricitate de  $9650$  C se depun  $4,656$  g metal. În același timp, la anod se degajă clor, din clorura metalului trivalent

rezultind 1,141 l (c.n.). Se cere : a) care este metalul care se depune ; b) în ce raport masic se află diclorura și triclorura în amestec ?

R. S. România 1974

R. a) Fie  $A$  masa atomică a metalului.

$$E_1 = \frac{A}{2} ; m_1 = \frac{E_1}{F} Q = \frac{A}{2F} Q$$

$$E_2 = \frac{A}{3} ; m_2 = \frac{E_2}{F} Q = \frac{A}{3F} Q$$

$$m = m_1 + m_2 = \frac{5}{6} \cdot \frac{A}{F} Q$$

De unde  $A = \frac{6}{5} \cdot \frac{mF}{Q} = 55,871$  ce corespunde fierului. Cele două cloruri sînt  $\text{FeCl}_2$  și  $\text{FeCl}_3$ .



1,141 l  $\text{Cl}_2$  se obțin concomitent cu  $m_2 = 55,872 \cdot \frac{1,141}{1,5 \cdot 22,4} = 1,897$  g Fe.

Cantitatea de Fe din  $\text{FeCl}_2$  este :  $m_1 = m - m_2 = 2,759$  g. Există deci raportul :

$$\frac{m_{\text{FeCl}_2}}{m_{\text{FeCl}_3}} = \frac{162,872 \cdot \frac{1,897}{55,872}}{126,872 \cdot \frac{2,759}{55,872}} = \frac{88}{100}$$

6. În șase borcănase sînt următoarele metale : Zn, Mg, Fe, Cu, Na, Al. Care este probabilitatea ca, luînd un borcănăș la întîmplare, metalul din el să reacționeze : 1) cu  $\text{HCl}$  ; 2) cu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — a) cu degajare de  $\text{H}_2$ , b) indiferent cum ; 3) cu  $\text{HNO}_3$  — a) concentrat ; b) diluat.

R. Conform definiției, probabilitatea este :

$$p = \frac{\text{numărul cazurilor favorabile}}{\text{numărul cazurilor posibile}}$$

Numărul cazurilor posibile va fi întotdeauna egal cu 6, cîte metale avem. 1) cu  $\text{HCl}$  doar Cu nu reacționează :  $p = \frac{5}{6}$  ; 2) — a) Sînt posibile două subcazuri :  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluat (nu reacționează Cu) :  $p = \frac{5}{6}$  și  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrat (Zn, Fe, Al, și Cu reduc acidul la  $\text{SO}_2$ ) :  $p = \frac{2}{6}$  ;



b)  $p = \frac{6}{6} = 1$ ; 3) — a) (nu se dizolvă aluminiul și fierul);  $p = \frac{4}{6}$ ;  
 b)  $p = \frac{6}{6} = 1$ .

7. Se cunoaște că metalul A se dizolvă în soluția substanței B și în soluția substanței C, dar nu se dizolvă în soluția ce se obține prin amestecarea soluțiilor B și C. Care pot fi substanțele A, B, C?

R. A ar putea fi un metal cu caracter amfoter (Be, Al, Zn etc.) care se dizolvă atât în soluții de acizi (B) cât și în soluții de hidroxizi alcalini (C), însă nu se dizolvă în soluțiile sărurilor alcaline obținute prin amestecarea soluției lui B cu soluția lui C.

8. Un aliaj preparat pentru scopuri experimentale conține Al, Zn, Si și Cu. La tratarea a 1 000 mg de aliaj cu HCl în exces se degajă 843 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> (0°C, 1 atm) și rămâne un reziduu nedizolvabil de 170 mg. 500 mg de aliaj produc în reacție cu exces de NaOH 517 cm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub> (0°C, 1 atm) și rămâne o parte nedizolvabilă. Calculați compoziția procentuală a aliajului.

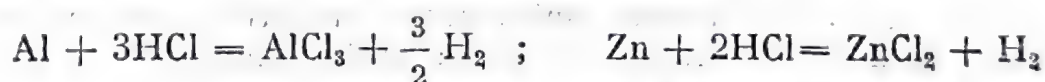
Mase atomice:  $A_{Al} = 26,98$ ;  $A_{Zn} = 65,37$ ;  $A_{Si} = 28,09$ ;  $A_{Cu} = 63,55$ .

Olimpiada Internațională de Chimie 1974

R. Se face calculul pentru 1 g de aliaj, format din  $x$  at-g aluminiu,  $y$  at-g de Zn,  $z$  at-g de Si și  $v$  at-g de Cu:

$$26,98x + 63,37y + 28,09z + 63,55v = 1 \quad (1)$$

Cu HCl reacționează doar Al și Zn:



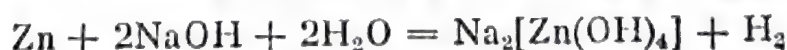
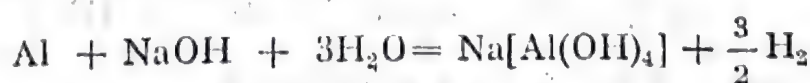
cu eliberarea a:

$$22,4 \left( \frac{3}{2}x + y \right) = 0,843 \text{ l } H_2 \quad (2)$$

Reziduu rămas este format din Si și Cu:

$$28,09z + 63,55v = 0,170 \text{ g} \quad (3)$$

Prin acțiunea NaOH asupra a 1 g aliaj (se dizolvă numai Al, Zn și Si) se obțin  $2 \cdot 0,517 = 1,034 \text{ l } H_2$ .



Volumul hidrogenului degajat este :

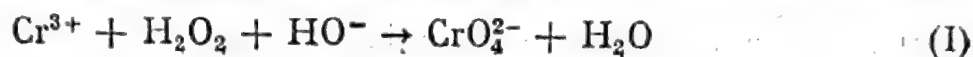
$$22,4 \left( \frac{3}{2}x + y + 2z \right) = 1,034 \text{ l} \quad (4)$$

Din (2) și (4) se obține imediat  $z = 4,2633 \cdot 10^{-3}$ , care introdus în (3) dă :  
 $v = 7,9057 \cdot 10^{-4}$ , iar din (1) și (2) se obține  $x = 22,9353 \cdot 10^{-3}$  și  $y = 3,2309 \cdot 10^{-3}$ .

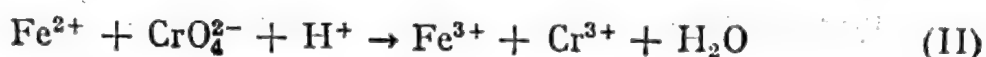
$$\text{Al}\% = \frac{26,98x}{1} \cdot 100 = 61,88 ; \quad \text{Zn}\% = 65,37y \cdot 100 = 21,12$$

$$\text{Si}\% = 28,09z \cdot 100 = 11,97 ; \quad \text{Cu}\% = 63,55v \cdot 100 = 5,02$$

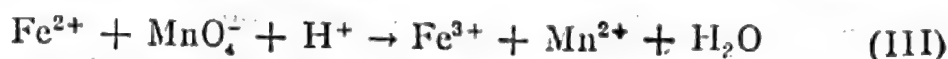
9. Se dizolvă 1,5 g de aliaj Ag—Cu—Cr iar soluția conținând ioni  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  și  $\text{Cr}^{3+}$  se diluează la exact  $500 \text{ cm}^3$ . Cromul conținut în  $50 \text{ cm}^3$  soluție este oxidat, după îndepărtarea  $\text{Ag}^+$  și  $\text{Cu}^{2+}$ , conform reacției:



Se adaugă apoi  $25 \text{ cm}^3$  soluție  $0,1N$  de sare de  $\text{Fe}^{2+}$ , când are loc reacția :



Pentru oxidarea totală a ionilor  $\text{Fe}^{2+}$  rămași după reacția (II) se folosesc  $17,20 \text{ cm}^3$  soluție  $0,02M$  de  $\text{KMnO}_4$ . Reacția care are loc este :

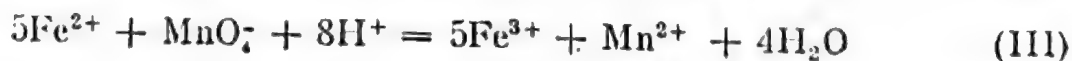
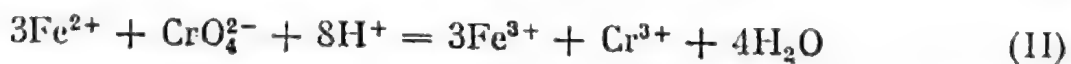


O parte de  $200 \text{ cm}^3$  din soluția originală încă nefolosită este electrolizată. Datorită reacțiilor secundare randamentul electrolizei este de 90% pentru toate metalele. Acestea sînt depuse cantitativ în 14,5 minute sub un curent de 2 A. Echilibrați cele trei ecuații chimice și calculați compoziția procentuală a aliajului.

Mase atomice :  $A_{\text{Ag}} = 107,87$  ;  $A_{\text{Cu}} = 63,55$  ;  $A_{\text{Cr}} = 52,00$ .

Olimpiada Internațională de Chimie 1975

R. Ecuațiile reacțiilor sînt :



Aliajul este format din  $x$  at-g Ag,  $y$  at-g Cu și  $z$  at-g Cr, cuprinși în  $500 \text{ cm}^3$  soluție inițială :

$$107,87x + 63,55y + 52z = 1,5 \quad (1)$$

În reacția (II) intră  $\frac{50}{500} z$  ion-g  $\text{Cr}^{3+}$  și se consumă  $3 \cdot 0,1 \cdot z$  ion-g  $\text{Fe}^{2+}$ .

Pentru oxidarea totală a ionilor  $\text{Fe}^{2+}$  rămași,  $\left(\frac{25}{1000} \cdot 0,1 - 0,3 \cdot z\right)$  ion-g, sînt necesari, conform reacției (III):

$$\left(\frac{25}{1000} \cdot 0,1 - 0,3z\right) \cdot \frac{1}{5} = \frac{17,20}{1000} \cdot 0,02 \text{ moli } \text{KMnO}_4 \quad (2)$$

La electroliza a  $200 \text{ cm}^3$  soluție inițială de  $\text{Ag}^+ + \text{Cu}^{2+} + \text{Cr}^{3+}$  se consumă:

$$\begin{aligned} Q &= \frac{200}{500} \sum_{i=1}^3 Q_i = 0,4 \mathcal{F} \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{E_i} = 0,4 \mathcal{F} \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{\frac{A_i}{v_i}} = \\ &= 0,4 \mathcal{F} \sum_{i=1}^3 \frac{m_i \cdot v_i}{A_i} = 0,4 \mathcal{F} \sum_{i=1}^3 n_i \cdot v_i = 0,4 \mathcal{F} (x + 2y + 3z) = \\ &= 2 \cdot 14,5 \cdot 60 \eta \text{ Coulombi} \quad (3) \end{aligned}$$

( $v_i$  este valența metalului  $\text{Me}_i$ ,  $n_i$  este numărul de at-g de metal  $\text{Me}_i$ ). Sistemul de ecuații (1), (2), (3) are soluțiile:

$$x = 4,49 \cdot 10^{-3}; \quad y = 13,855 \cdot 10^{-3}; \quad z = 2,6 \cdot 10^{-3}.$$

Compoziția aliajului este deci:

$$\text{Ag}\% = \frac{107,87x}{1,5} \cdot 100 = 32,28; \quad \text{Cu}\% = \frac{63,55y}{1,5} \cdot 100 = 58,69;$$

$$\text{Cr}\% = \frac{52z}{1,5} \cdot 100 = 9,01$$

10. Din reacția  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluat cu un aliaj format din două metale s-au degajat  $2,24 \text{ l}$  de hidrogen (c.n.), iar masa aliajului s-a micșorat cu  $6,5 \text{ g}$ . La dizolvarea a  $1 \text{ g}$  din substanța rămasă în exces de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrat se degajă  $112 \text{ cm}^3 \text{ SO}_2$  (c.n.). Ce metale intră în compoziția aliajului? Ce se va produce dacă asupra lui va acționa  $\text{HNO}_3$  diluat?

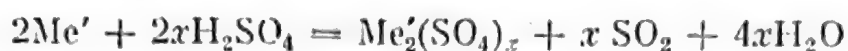
U.R.S.S. 1972

R. În  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se dizolvă numai metalul electropozitiv Me:

$$\frac{E_{\text{Me}}}{11,2} = \frac{6,5}{2,24}; \quad E_{\text{Me}} = 37,5 \text{ (metalul este zincul).}$$

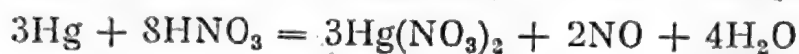


Ecuatia reacției de dizolvare a celuiilalt metal  $\text{Me}'$  (cu masa atomică  $A$  și valența  $x$ ) în  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrat este :



$$\left| \begin{array}{cc} \text{Me}'(\text{g}) & \text{SO}_2(\text{l}) \\ 2A' & 22,4x \\ 1 & 0,112 \end{array} \right| = 0, \quad A' = 100x \quad (\text{Me}' = \text{Hg}, x = 2)$$

Cu  $\text{HNO}_3$  diluat s-ar produce reacțiile :



11. Un amestec format din oxidul unui metal divalent  $\text{Me}$  și oxidul unui metal tetravalent  $\text{Me}'$  este supus reducerii cu  $\text{H}_2$ . În urma reacției,  $\text{Me}'\text{O}_2$  se reduce la metal,  $\text{MeO}$  rămâne neschimbat, iar masa probei scade cu 0,15 g. Pe de altă parte, prin tratarea amestecului rezultat la reducere cu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MeO}$  se transformă în sulfat insolubil și masa probei a crescut cu 0,75 g ( $\text{Me}'$  a rămas nedizolvat). În ce raport molar se află cei doi oxizi în amestec ?

R. P. Bulgaria 1973

R. Amestecul este format din  $x$  moli  $\text{MeO}$  și  $y$  moli  $\text{Me}'\text{O}$ . Scăderea de masă la reducere :



corespunde masei de oxigen din  $y = \frac{0,15}{32}$  moli  $\text{Me}'\text{O}_2$ .

$\text{MeO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Creșterea masei se datorează în acest caz diferenței dintre masa moleculară a  $\text{MeSO}_4$  și a  $\text{MeO}$  :

$$\Delta m \cdot (M_{\text{MeSO}_4} - M_{\text{MeO}})x = (A_{\text{Me}} + 96 - A_{\text{Me}} - 16)x = 0,75 \text{ g}; \quad x = \frac{0,75}{80}$$

Raportul căutat este :

$$\text{MeO} : \text{Me}'\text{O}_2 = x : y = \frac{0,75}{80} : \frac{0,15}{32} = 2 : 1.$$

12. Dacă se presupune că meteoritul Tungus\* a fost de natură ferică și rămășițele sale au intrat în pământ, să se prevadă ce procese chimice au suferit aceste resturi în timpul cât au rămas în pământ.

\* Căzut în anul 1908 în regiunea râului Podkamennala Tunguska din Rusia, avînd o masă estimată la 5 milioane tone și un diametru mai mare de 100 m.

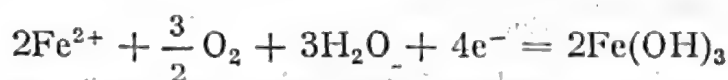
(În compoziția meteoriților intră Fe, Mg, Ni, Si, în zona exploziei adîncimea pătrunderii resturilor nu este mai mare de 0,3 metri, iar solul are caracter acid).

Olimpiadă U.R.S.S.

**R.** Compoziția meteoritului se poate prezenta cel mai probabil ca aliaj Fe-Ni și  $Mg_2Si$ . Toate elementele, cu excepția Si, participă în mediu acid la reacțiile :



Procese secundare în atmosferă de oxigen sînt :

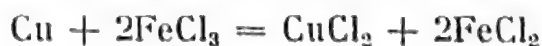


Dacă aciditatea solului nu este prea mare, urmează să se prevadă procesele secundare de formare a bicarbonaților de magneziu, fier, nichel.

**13.** Într-o soluție de  $FeCl_3$  s-a dizolvat o sferă de cupru și s-a observat că în momentul cînd diametrul sferei s-a micșorat de 2 ori a reacționat jumătate din  $FeCl_3$  conținută în soluție. Calculați de cîte ori concentrația molară a  $FeCl_3$  nereacționată va fi mai mare decît concentrația molară a  $CuCl_2$  formată, în momentul cînd se solubilizează toată sfera (schimbarea de volum a soluției se neglijează).

Olimpiadă U.R.S.S.

**R.** Notății :  $V$  — volumul soluției de  $FeCl_3$ ;  $n$  — numărul de moli de  $FeCl_3$  din soluția inițială ;  $d$  — diametrul inițial al bilei sferice de cupru ;  $\rho$  — densitatea cuprului. Bila are inițial volumul  $\frac{\pi d^3}{6}$  (masa este  $\frac{\pi d^3}{6} \rho$ ) și conține  $N = \frac{\pi d^3}{6} \cdot \rho \cdot \frac{1}{64}$  at-g de Cu. Bila de diametru  $d' = d/2$  are volumul  $\frac{\pi (d')^3}{6} = \frac{\pi d^3}{48}$ , masa de  $\frac{\pi d^3}{48} \rho$  grame și conține  $N' = \frac{d^3}{48} \cdot \rho \cdot \frac{1}{64}$  at-g de Cu. În reacția :



se consumă întâi:  $N - N' = \frac{\pi d^3}{6 \cdot 64} \cdot \rho - \frac{\pi d^3}{48 \cdot 64} \cdot \rho = \frac{7}{8} \cdot \frac{\pi d^3}{6 \cdot 64} \cdot \rho = \frac{7}{8} N$  at-g Cu și  $2 \cdot \frac{7}{8} N$  moli  $\text{FeCl}_3$ . Conform enunțului, la dizolvarea unei jumătăți de bilă, va exista egalitatea:  $2 \cdot \frac{7}{8} N = \frac{n}{2}$ .

La dizolvarea totală a bilei ( $N$  at-g Cu) se formează  $N$  moli  $\text{CuCl}_2$ , și se consumă  $2N$  moli  $\text{FeCl}_3 \left( \frac{4}{7} n \right)$ . Rămân deci neconsumați  $n - \frac{4}{7} n = \frac{3}{7} n$  moli  $\text{FeCl}_3$ . În soluția finală concentrațiile molare sînt:

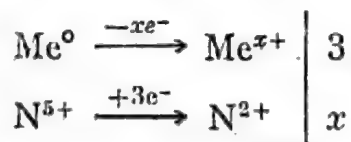
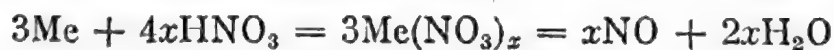
$$[\text{FeCl}_3] = \frac{3}{7} \cdot n \cdot \frac{1000}{V}; \quad [\text{CuCl}_2] = \frac{2}{7} \cdot n \cdot \frac{1000}{V}$$

Raportul lor va fi;  $r = \frac{[\text{FeCl}_3]}{[\text{CuCl}_2]} = \frac{3}{2} = 1,5$ .

14. Într-un balon se adaugă un volum oarecare de acid A și se cîntărește cu precizie. Se adaugă apoi în balon o cantitate oarecare de metal Me. După dizolvarea completă a metalului și încetarea degajării de gaz, se constată că masa balonului nu s-a modificat. Să se identifice acidul A și metalul Me. Să se dea toate explicațiile necesare.

R. Deoarece masa balonului nu se modifică după reacție, rezultă că masa gazului care se degajă este egală cu masa metalului care s-a introdus. Niciunul din metalele electropozitive nu eliberează însă la tratarea cu acid o cantitate egală de hidrogen (s-ar obține  $E_{\text{Me}} = 1$ , evident imposibil). Este vorba deci de un acid oxigenat tare, oxidant (de exemplu  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  etc.) care eliberează la tratarea cu unele metale oxizi gazoși ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ). Fie  $M$  masa atomică a metalului și  $x$  valența lui.

1)  $A = \text{HNO}_3$ . Reacția generală este:

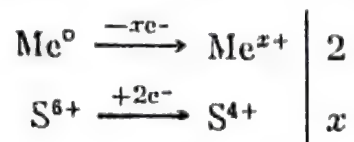
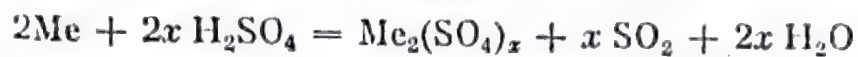


$$3M = 30 \cdot x, \quad M = 10 \cdot x, \quad E_{\text{Me}} = 10 \text{ (imposibil)}$$

Imposibilitate ar rezulta și dacă din reacție se degajă  $\text{NO}_2$ :  $M = 46x$ .



2)  $A = H_2SO_4$ . Se degajă  $SO_2$  după ecuația :



$$2M = 64x ; M = 32x$$

—  $x = 1$ ,  $M = 32$ ,  $Me = S$ , care nu este metal și nu reacționează după ecuația 2 ;

—  $x = 2$  ;  $M = 64$ ,  $Me = Cu$

—  $x = 3$ ,  $M = 96$ ,  $Me = Mo$ . Combinațiile  $Mo(III)$  sînt însă instabile, iar la tratarea  $Mo$  cu  $H_2SO_4$  se obține  $MoO_3$ .

Deci metalul  $Me$  este cuprul, iar  $A$  este  $H_2SO_4$ .

## 15. Metalele grupei I principală (metalele alcaline) și compuşii lor

1. La temperaturi ridicate densitatea față de aer a vaporilor de litiu este  $d = 0,31$ . În ce proporție sînt vaporii litiului asociați bimolecular ? Generalizare.

R. Fie  $G$  masa moleculară a substanței neasociate,  $d$  — densitatea vaporilor față de un gaz cu masă moleculară  $\mu$  și  $x\%$  — procentul de molecule  $n$  — asociate din vaporii substanței.



Amestecul în echilibru este format din  $(100 - x)$  moli  $A$  și  $x$  moli  $A_n$ . Rezultă :

$$\bar{M} = \frac{(100 - x)G + xnG}{100} = \mu d, \text{ de unde } x = \frac{(\mu d - G)}{G(n - 1)} \cdot 100$$

Pentru  $Li$  se obține ( $n = 2$ ,  $G = 7$ ,  $d = 0,31$ ,  $\mu = 28,9$ ) :  $x = 28\%$ .

2. Precizați din ce combinații ar putea fi alcătuită crusta cu care se acoperă o bucată de litiu dacă este lăsată în contact cu aerul.

R.  $Li$  reacționează cu oxigenul și azotul din aer formînd  $Li_2O$  ( $+Li_2O_2$ ) și respectiv  $Li_3N$ , iar în prezența umidității din aer formează  $LiOH$ .  $LiOH$  ar putea reacționa cu urmele de  $CO_2$  din aer și să dea  $Li_2CO_3$  ( $+LiHCO_3$ ). Crusta poate fi formată deci din :  $Li_2O$ ,  $Li_3N$ ,  $LiOH$  ( $Li_2CO_3$ ,  $LiHCO_3$ ).

3. Se tratează cu sodiu metalic  $m$  grame soluție  $c\%$  de  $HCl$ , pînă la încetarea degajării de gaz. Se cere : a) volumul total al gazelor ce se degajă (c.n.) ; b) cantitatea de  $Na$  consumată ; c) compoziția amestecului solid rezultat în urma interacțiunii.

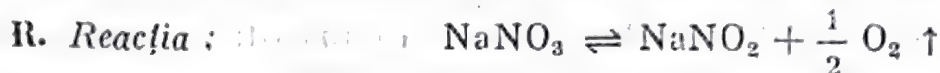
(Se neglijează evaporarea apei datorită căldurii degajate din reacție).

R. Sodiul reacționează atît cu  $HCl$  cît și cu  $H_2O$ .

$$a) V_{H_2} = \frac{11,2 \cdot m}{3,650 \cdot 18} (3,650 - 18,5c) \text{ l}; \quad b) m_{Na} = \frac{23m}{3,650 \cdot 18} (3,650 - 18,5c) \text{ g.}$$

$$c) NaOH \% = \frac{40}{18} \cdot \frac{100 - c}{222,2 - 0,678c} \cdot 100; \quad NaCl \% = \frac{58,5}{36,5} \cdot \frac{c \cdot 100}{222,2 - 0,619c}.$$

4. La încălzirea puternică a  $m$  grame  $\text{NaNO}_3$  pur se obține o scădere a masei cu  $\Delta m$  grame. Să se determine compoziția amestecului solid obținut după încălzire. Care este maximul lui  $\Delta m$ ?



Inițial (moli) :  $n = \frac{m}{85}$       0      0

Final (moli) :  $n - p$        $p$        $\frac{p}{2}$

$\Delta m$  reprezintă masa de oxigen degajată din reacția de descompunere incompletă. Deci :  $32 \cdot \frac{p}{2} = \Delta m$ ,  $p = \frac{\Delta m}{16}$ . Amestecul de săruri rezultat ( $\text{NaNO}_2 + \text{NaNO}_3$ ) cântărește  $(m - \Delta m)$  grame și conține :

$$\text{NaNO}_2 \% = \frac{69p}{m - \Delta m} \cdot 100 = \frac{6900}{16} \cdot \frac{\Delta m}{m - \Delta m}$$

$$\text{NaNO}_3 \% = \frac{85(n - p)}{m - \Delta m} \cdot 100 = \frac{\left(m - \frac{85}{16} \cdot \Delta m\right)}{m - \Delta m} \cdot 100.$$

Maximul lui  $\Delta m$  se obține atunci când întreaga cantitate de  $\text{NaNO}_3$  se descompune :  $\max(\Delta m) = \frac{16 \cdot m}{85}$ .

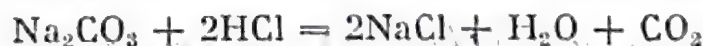
5. 2,82 g amestec solid de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  și  $\text{NaCl}$  se dizolvă în apă distilată, obținându-se 200  $\text{cm}^3$  de soluție. Pentru titrarea a 25  $\text{cm}^3$  din această soluție se consumă 21  $\text{cm}^3$  soluție 0,105N de  $\text{HCl}$ . Calculați conținutul de  $\text{NaCl}$  din amestecul solid inițial (exprimat în procente) și din soluție obținută după titrare (exprimat în g/l).

R. P. Ungară 1975

R. Amestecul inițial conține  $x$  moli  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  și  $y$  moli  $\text{NaCl}$  :

$$106x + 58,5y = 2,82 \quad (1)$$

În 25  $\text{cm}^3$  soluție sînt  $\frac{x}{10}$  moli  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  și  $\frac{y}{10}$  moli  $\text{NaCl}$ . Cu cei 21  $\cdot 0,105 \cdot 10^{-3}$  vali de  $\text{HCl}$  reacționează numai  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  :



Rezultă :

$$\frac{x}{10} = \frac{21 \cdot 0,105 \cdot 10^{-3}}{2} \quad (2)$$

$$x = 1,1025 \cdot 10^{-3} ; y = 28,2282 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{NaCl} \% = \frac{58,5y}{2,82} \cdot 100 = 58,55.$$



Soluția finală conține  $\frac{y}{10} + 2 \cdot \frac{x}{10} = 5,02782 \cdot 10^{-3}$  moli NaCl.

Neglijînd variația de volum la titrare și variația de volum ca urmare a degajării de  $\text{CO}_2$ , rezultă că soluția obținută după titrare are un volum de  $25 + 21 = 46 \text{ cm}^3$ . La 1 l soluție vor reveni :

$$\frac{58,5 \cdot 5,02782 \cdot 10^{-3}}{46 \cdot 10^{-3}} = 6,394 \text{ g NaCl/l.}$$

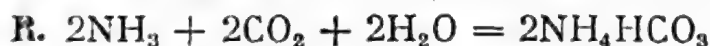
6. Calculați cantitatea maximă de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  care se poate dizolva la  $32,4^\circ\text{C}$  în 5 kg soluție  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  saturată la  $0^\circ\text{C}$ , dacă solubilitatea substanței la  $0^\circ\text{C}$  este 5 grame la 100 g de apă, iar la  $32,4^\circ\text{C}$  de 55 g la 100 g apă.

Olimpiadă 1973

R. Se folosește rezultatul problemei 3.1.2.2.—8 ( $G = 5\,000 \text{ g}$ ,  $s_1 = 5$ ,  $t_1 = 0^\circ\text{C}$ ,  $s_2 = 55$ ,  $t_2 = 32,4^\circ\text{C}$ ). Se mai pot dizolva încă :

$$X = G \frac{s_2 - s_1}{100 + s_1} = 2\,380,952 \text{ g de } \text{Na}_2\text{SO}_4.$$

7. La prepararea sodei prin procedeul amoniacal se pornește de la un volum  $V_0$  de  $\text{CO}_2 \cdot \text{CO}_2$  obținut într-una din fazele procesului, după amestecarea cu un nou volum  $V_0$ , se reintroduce în procesul de fabricație. Volumul de  $\text{CO}_2$  care se recuperează se mai amestecă cu un volum  $V_0$  și se reintroduce în proces, ș.a.m.d. Care este volumul  $V_n$  care se introduce în proces în al  $n$ -lea ciclu ? Care este valoarea maximă posibilă pentru  $V_n$  ? Se cunoaște randamentul global  $\eta$  al fiecărui ciclu.



Se observă că din 2 volume de  $\text{CO}_2$  intrate în reacție se regenerează numai un volum. După primul ciclu se vor regenera  $V'_1 = \frac{V_0 \eta}{2}$  volume ; în al doilea ciclu se vor introduce  $V_2 = V'_1 + V_0 = V_0 \left(1 + \frac{\eta}{2}\right)$  volume și vor ieși  $V'_2 = \frac{V_0}{2} \left(1 + \frac{\eta}{2}\right)$  vol.  $\text{CO}_2$ . În al 3-lea ciclu se introduc  $V_3 = V'_2 + V_0 = V_0 \left(1 + \frac{\eta}{2} + \frac{\eta}{4}\right)$  volume etc.  $V_n$  se calculează prin inducție completă, conform următoarei scheme :

— ciclu 1,  $V_1 = V_0$

— ciclu 2,  $V_2 = V_0 \left(1 + \frac{\eta}{2}\right)$

$$- \text{ciclul } 3, V_3 = V_0 \left( 1 + \frac{\eta}{2} + \frac{\eta^2}{4} \right)$$

$$\vdots \quad \quad \quad \vdots$$

$$- \text{ciclul } n, V_n = V_0 \left( 1 + \frac{\eta}{2} + \frac{\eta^2}{2^2} + \dots + \frac{\eta^{n-1}}{2^{n-1}} \right)$$

Ultima paranteză conține o progresie geometrică cu rația  $q = \frac{\eta}{2}$  a cărei sumă este  $S_m = \frac{1 - q^m}{1 - q}$ ,  $m$  fiind numărul termenilor. Deci:

$$V_n = V_0 \cdot \frac{1 - \left(\frac{\eta}{2}\right)^n}{1 - \frac{\eta}{2}}. \text{ Șirul cu termenul general } V_n \text{ fiind crescător}$$

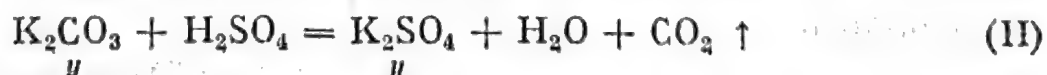
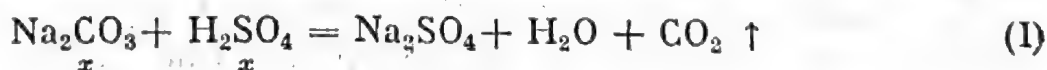
$$\left( \frac{V_n}{V_{n-1}} = \frac{1 - \left(\frac{\eta}{2}\right)^n}{1 - \left(\frac{\eta}{2}\right)^{n-1}} > 1, \eta < 1 \right), \text{ rezultă că } V_n \text{ va fi maxim când } n \rightarrow \infty.$$

$$\max V_n = \lim_{n \rightarrow \infty} V_0 \frac{1 - \left(\frac{\eta}{2}\right)^n}{1 - \frac{\eta}{2}} = \frac{2V_0}{2 - \eta} \left( \text{deoarece } \lim_{n \rightarrow \infty} \left(\frac{\eta}{2}\right)^n = 0, \text{ pentru } \eta < 1 \right).$$

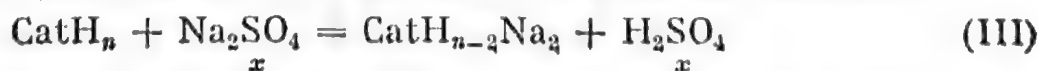
8. Un amestec de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  și  $\text{K}_2\text{CO}_3$  a fost tratat cu o cantitate stoichiometrică de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Soluția obținută a fost trecută printr-o coloană cu cationit (ce conține ioni  $\text{H}^+$  mobili.) și apoi printr-o coloană cu anionit (ce conține ioni  $\text{HO}^-$  mobili). Calculați compoziția amestecului inițial, cunoscând că masa coloanei cu cationit crește cu 12,0 g iar cea a coloanei cu anionit cu 12,4 g.

U.R.S.S. 1979

R. Amestecul de carbonați conține  $x$  moli  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  și  $y$  moli  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .



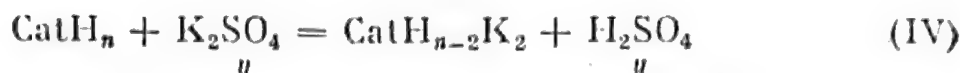
La trecerea prin coloana cu cationit  $\text{CatH}_n$  are loc procesul:



Pentru fiecare mol de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , masa coloanei de cationit variază cu:

$$\begin{aligned} \Delta m &= M_{\text{CatH}_{n-2}\text{Na}_2} - M_{\text{CatH}_n} = M_{\text{CatH}_n} - 2 + 46 - M_{\text{CatH}_n} = \\ &= 44 \text{ g.} \end{aligned}$$

Analog :

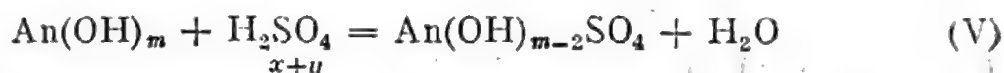


$$\Delta m' = M_{\text{CatH}_n} - 2 + 78 - M_{\text{CatH}_n} = 76 \text{ g/mol K}_2\text{SO}_4$$

Creșterea totală de masă a cationitului este deci de :

$$44x + 76y = 12 \text{ grame} \quad (1)$$

În procesele (III) și (IV) se formează  $(x + y)$  moli de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  care se trec peste coloana cu anionit  $\text{An(OH)}_m$  :



$$\Delta m'' = M_{\text{An(OH)}_m} - 34 + 96 - M_{\text{An(OH)}_m} = 62 \text{ g/mol H}_2\text{SO}_4.$$

Creșterea masei anionitului este deci :

$$62(x + y) = 12,4 \text{ g} \quad (2)$$

Din (1) și (2) se obține :  $x = 0,1$  ;  $y = 0,1$ . Amestecul inițial conține :

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \% = \frac{106x}{106x + 138y} \cdot 100 = 43,44 ;$$

$$\text{K}_2\text{SO}_4 \% = \frac{138y}{106x + 138y} \cdot 100 = 56,55.$$

9. O cantitate de 0,8 g amestec de  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaOH}$  și  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidru s-a dizolvat în  $49 \text{ cm}^3$  de apă. La soluția obținută s-au adăugat 250 g soluție 1,7% de  $\text{AgNO}_3$ . Precipitatul depus s-a filtrat, masa lui după uscare fiind egală cu 1,88 g. La filtrat s-au adăugat  $100 \text{ cm}^3$  soluție 10% de  $\text{BaCl}_2$  ( $\rho = 1,12 \text{ g/cm}^3$ ), formându-se 1,95 g precipitat. Alcătuiți sistemul de ecuații matematice care permit calculul compoziției cantitative a amestecului inițial. Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice corespunzătoare.

Olimpiadă U.R.S.S.

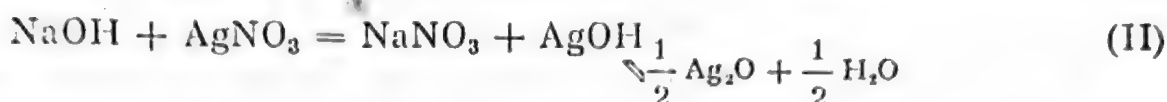
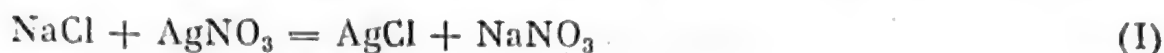
R. Amestecul conține  $x$  moli  $\text{NaCl}$ ,  $y$  moli  $\text{NaOH}$ ,  $z$  moli  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  :

$$58,5x + 40y + 142z = 0,8 \quad (1)$$

$$\left( \text{evident, } x < \frac{0,8}{58,5} = 13,67 \cdot 10^{-3}, \quad y < \frac{0,8}{40} = 0,02, \quad z < \frac{0,8}{142} = 5,73 \cdot 10^{-3} \right).$$



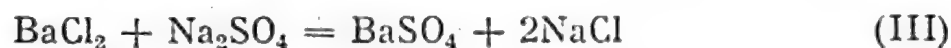
La adăugarea a  $250 \cdot \frac{1,57}{100} = 4,25$  g  $\text{AgNO}_3^*$  (0,025 moli) au loc reacțiile :



cu formarea a  $x$  moli  $\text{AgCl}$  și  $\frac{y}{2}$  moli  $\text{Ag}_2\text{O}$  :

$$143,5x + 232 \cdot \frac{y}{2} = 1,88 \quad (2)$$

Prin adăugarea a  $100 \cdot 1,12 \cdot \frac{10}{100} = 11,2$  g  $\text{BaCl}_2$  ( $47,96 \cdot 10^{-3}$  moli) la filtratul ce conține  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  și excesul de  $\text{AgNO}_3$ , se formează un precipitat compus din  $\text{BaSO}_4$  și  $\text{AgCl}$ .



Excesul de  $\text{AgNO}_3$  este de  $0,025 - (x + y)$  moli. Se poate observa de asemenea că  $\text{BaCl}_2$  este în exces față de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$$143,5(0,025 - x - y) + 233z = 1,95 \quad (3)$$

Sistemul căutat este format din ecuațiile (1), (2), (3).

10. La  $44,45 \text{ cm}^3$  soluție 21,9% de  $\text{HCl}$  ( $\rho = 1,1 \text{ g/cm}^3$ ) s-a adăugat la rece, cu atenție, soluție 50,4% de  $\text{KOH}$  până la neutralizare totală. Soluția s-a răcit apoi la  $0^\circ\text{C}$ . Ce cantitate de sare rezultă astfel, dacă soluția saturată la  $0^\circ\text{C}$  conține 22,2% sare?

Olimpiadă U.R.S.S.

$$\text{R. } m_{\text{HCl}} = 44,45 \cdot 1,1 \cdot \frac{21,9}{100} = 10,7 \text{ g (0,29315 moli)}$$



$$m_{\text{KOH}} = 56 \cdot 0,29315 = 16,4164 \text{ g}$$

$$m_{\text{KCl}} = 74,5 \cdot 0,29315 = 21,8396 \text{ g}$$

$$m_{\text{totală}} = m_{\text{soluție HCl}} + m_{\text{soluție KOH}} = 44,45 \cdot 1,1 + \\ + \frac{100}{50,4} \cdot 16,4164 = 81,4672 \text{ g}$$

\* Se poate arăta că  $\text{AgNO}_3$  este în exces, observând că cea mai mare cantitate de  $\text{AgNO}_3$  (0,02 moli) s-ar consuma dacă amestecul inițial ar conține numai  $\text{NaOH}$ . Chiar și în acest caz ar fi în exces  $0,025 - 0,02 = 0,005$  moli  $\text{AgNO}_3$ .

Se depun la răcirea soluției  $x$  grame KCl. Soluția saturată rămasă va mai conține  $(21,8396 - x)$  g KCl; procentual:

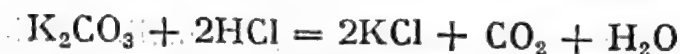
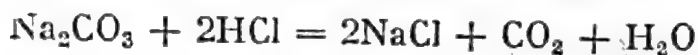
$$\text{KCl \%} = \frac{21,8396 - x}{81,4672} \cdot 100 = 22,2; \quad x = 3,7538 \text{ g.}$$

11. 3,50 g amestec de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  și  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  anhidre s-au dizolvat în  $46,50 \text{ cm}^3$  de apă. La soluție s-a adăugat foarte încet, cu amestecare continuă și răcire, o anumită cantitate de soluție 3,65% de KCl. S-au eliberat  $224 \text{ cm}^3$  gaz (c.n.). La adăugarea în soluția formată a unui exces de apă de var s-au depus 2 g precipitat. Cîte procente de potasă a conținut amestecul inițial? (Solubilitatea gazului în condițiile experienței este neglijabilă).

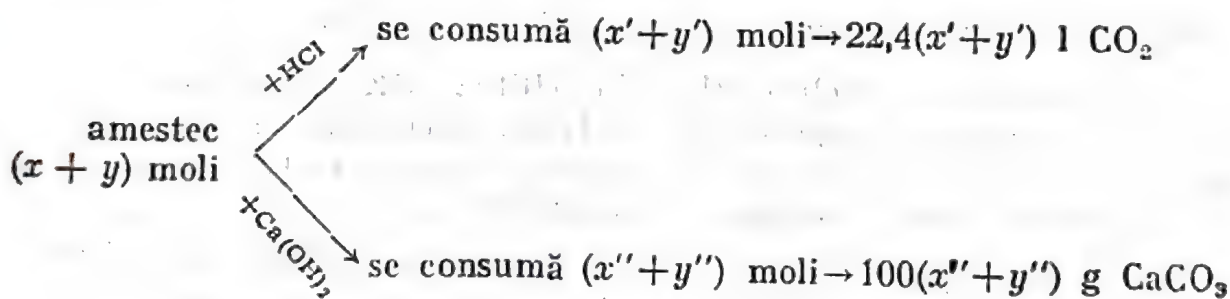
Olimpiadă U.R.S.S.

R. Amestecul inițial conține  $x$  moli  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  și  $y$  moli  $\text{K}_2\text{CO}_3$ :

$$106x + 138y = 3,50 \quad (1)$$



Cantitatea de amestec de carbonați ce nu este descompusă de HCl reacționează cu apa de var:  $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CaCO}_3$



$$x' + y' = \frac{0,224}{22,4} = 0,01$$

$$x'' + y'' = \frac{2}{100} = 0,02$$

$$x' + y' + x'' + y'' = x + y = 0,03 \quad (2)$$

Din ecuațiile (1) și (2) se obține  $x = 0,02$  și  $y = 0,01$ .

Amestecul inițial conține  $\text{K}_2\text{CO}_3 \% = \frac{138y}{3,5} \cdot 100 = 39,48$ .

12. 26 g dintr-un hidroxid alcalin impur se dizolvă în apă și după răcire se diluează la  $1000 \text{ cm}^3$ .  $50 \text{ cm}^3$  din această soluție se titrează cu  $20 \text{ cm}^3$  soluție de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , a) Ce normalitate are soluția de acid sul-

furie, dacă pentru stabilirea concentrației sale s-a folosit ca etalon  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  pur și s-au obținut următoarele date :

- 1 — 18,70  $\text{cm}^3$  soluție  $\text{H}_2\text{SO}_4$  . . . . . pentru 105,95 mg  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,
- 2 — 23,35  $\text{cm}^3$  soluție  $\text{H}_2\text{SO}_4$  . . . . . pentru 132,48 mg  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ;
- 3 — 28,05  $\text{cm}^3$  soluție  $\text{H}_2\text{SO}_4$  . . . . . pentru 158,97 mg  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

b) Despre ce hidroxid este vorba și care este puritatea sa ?

R. D. Germană 1976

R. a) Soluția de acid trebuie să conțină același număr de echivalenți-gram cu cel din cantitățile de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $\left(E_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{106}{2} = 53\right)$  ;

1 — în 18,70  $\text{cm}^3$  soluție de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sînt deci :

$$\frac{105,95}{53} \cdot 10^{-3} = 1,999 \cdot 10^{-3} \text{ vali ;}$$

$$c_N = 1,999 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{1\,000}{18,70} = 0,1068$$

2 — în 23,35  $\text{cm}^3$  soluție de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sînt

$$\frac{132,48}{53} \cdot 10^{-3} = 2,499 \cdot 10^{-3} \text{ vali}$$

$$c_N = 2,499 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{1\,000}{23,35} = 0,1070 ;$$

3 — în 28,05  $\text{cm}^3$  soluție de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sînt

$$\frac{158,97}{53} \cdot 10^{-3} = 2,999 \cdot 10^{-3} \text{ vali}$$

$$c_N = 2,999 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{1\,000}{28,05} = 0,1069.$$

Concentrația medie a soluției de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  este :

$$\bar{c}_N = \frac{0,1068 + 0,1070 + 0,1069}{3} = 0,1069.$$

b) În 2,6 g hidroxid impur sînt  $x$  g  $\text{MeOH}$  pur ( $x < 2,6$ ). În 50  $\text{cm}^3$  soluție de hidroxid sînt  $\frac{20}{1000} \cdot c_N = 2,138 \cdot 10^{-3}$  vali  $\text{MeOH}$  (se consideră că impuritățile nu reacționează cu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). În 1 000  $\text{cm}^3$  soluție inițială vor fi deci :

$$\begin{aligned} x &= \frac{1\,000}{50} \cdot (A + 17) \cdot 2,138 \cdot 10^{-3} = \\ &= 42,76 \cdot 10^{-3} (A + 17) < 2,6 \text{ g hidroxid} \end{aligned} \quad (1)$$



Rezultă :

$$A < 43,80 \quad (1)$$

Relația (1) este verificată în următoarele cazuri :

—  $\text{Me} = \text{K}$ ,  $\text{MeOH} = \text{KOH}$ ;  $A = 39$ . Puritatea  $\text{KOH}$  este :

$$\text{KOH}\% = \frac{42,76 \cdot 10^{-3}(39 + 17)}{2,6} \cdot 100 = 92,09$$

$$\text{— Me} = \text{Na}, A = 23, \quad \text{NaOH}\% = \frac{42,76 \cdot 10^{-3} \cdot 40}{2,6} \cdot 100 = 65,78$$

$$\text{— Me} = \text{Li}, A = 7, \quad \text{LiOH}\% = \frac{42,76 \cdot 10^{-3} \cdot 24}{2,6} \cdot 100 = 39,47$$

Luând în considerare o puritate rezonabilă (mai mare de 85%) a reactivului, putem alege  $\text{MeOH} = \text{KOH}$ .

13. Cantități egale de cesiu și alt metal alcalin formează prin ardere în oxigen un amestec de oxizi care conține  $q = 30,78\%$  oxigen. Să se identifice metalul alcalin necunoscut.

R. La arderea în  $\text{O}_2$  a metalelor alcaline se obțin compușii următori:  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KO}_2$ ,  $\text{RbO}_2$  și  $\text{CsO}_2$ . Fie  $\text{Me}_x\text{O}_y$  ( $x, y \in \mathbb{N}$ ) formula oxidului metalului necunoscut, de masă atomică  $A$ . În 100 g amestec de metale sînt 50 g Cs ( $n_1 = \frac{50}{165} = 0,303$  at-g) și 50 g Me ( $n_2 = \frac{50}{A}$  at-g).

Prin ardere în  $\text{O}_2$  se formează un amestec de  $n_1$  moli  $\text{CsO}_2$  și  $n_2 \cdot \frac{1}{x}$  moli  $\text{Me}_x\text{O}_y$ , ce conțin:  $16 \left( 2n_1 + \frac{n_2 y}{x} \right)$  g oxigen.

Masa amestecului este deci:  $197n_1 + (Ax + 16y) \frac{n_2}{x}$  grame

$$\text{O}\% = \frac{16 \left( 2n_1 + n_2 \frac{y}{x} \right)}{197 \cdot 0,303 + (Ax + 16y) \frac{n_2}{x}} \cdot 100, \text{ de unde } A = 23 \frac{y}{x},$$

—  $y = 1, x = 2$  ( $\text{Li}_2\text{O}$ ),  $A = 11,5$ , imposibil;

—  $y = 2, x = 1$  ( $\text{KO}_2, \text{RbO}_2$ ),  $A = 46$ , imposibil;

—  $y = 2, x = 2$  ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ),  $A = 23$ ,  $\text{Me} = \text{Na}$ .

Amestecul a fost format din cesiu și sodiu.

14. 4,6 g din aliajul rubidiului și al unui alt metal alcalin, degajă din reacția cu apa 22,4 l  $H_2$  ( $0^\circ C$  și 1 atm). Care metal alcalin formează al doilea element al aliajului și care este compoziția aliajului în procente masice?

Olimpiada Internațională de Chimie 1970

R. Fie  $A$  — masa atomică a metalului alcalin necunoscut,  $q$  — compoziția aliajului în metal necunoscut.

$$q \in (0, 1), A > 0 \quad (1)$$

În aliaj sînt 4,6  $q$  grame metal necunoscut și 4,6(1 -  $q$ ) g Rb. Hidrogenul obținut prin reacția cu apa se determină din legea echivalențelor (metalele alcaline fiind monovalente,  $E = A$ ):

$$\frac{A}{11,2} = \frac{4,6q}{V_1}; \quad \frac{85,5}{11,2} = \frac{4,6(1-q)}{V_2}$$

$$V_{H_2} = V_1 + V_2 = 11,2 \left[ \frac{4,6q}{A} + \frac{4,6(1-q)}{85,5} \right] = 2,24 \text{ l} \quad (2)$$

Din (2) rezultă:

$$q = \frac{62,5 \cdot A}{23(85,5 - A)} \quad (3)$$

Ținînd seama și de (1):

$$0 < \frac{62,5 \cdot A}{23(85,5 - A)} < 1$$

se obțin inegalitățile următoare:

$$\frac{62,5 \cdot A}{23(85,5 - A)} > 0 \quad (4)$$

$$\frac{85,5}{23} \cdot \frac{(A - 23)}{(85,5 - A)} < 0 \quad (5)$$

Problema revine deci în a determina intervalul de variația a lui  $A$  astfel încît să fie respectate simultan (4) și (5):

$A$	0	+	+	85,5	+	+	+	$\infty$
$85,5 - A$		+	+	0	-	-	-	
$\frac{62,5 \cdot A}{23(85,5 - A)}$		+	+		-	-	-	
$A \in (0, 85,5)$								

$A$	0	+	+	23	+	85,5	+	+	$\infty$
$A - 23$		-	-	0	+	+	+	+	
$85,5 - A$		+	+	+	+	0	-	-	
$\frac{85,5}{23} \cdot \frac{A - 23}{85,5 - A}$		-	-	0	+	+	-	-	

$$A \in (0, 23) \cup (85,5, \infty) \quad (7)$$

Intervalul comun din (6) și (7) este  $(0, 23)$ ; deci  $A \in (0, 23)$ . Cum intervalul este deschis la dreapta, rezultă că metalul necunoscut nu poate fi decât Li ( $A = 7$ ). Din (3) se obține  $q = 0,2423$ . Aliajul este format din 24,23% Li și 75,77% Rb.



## 16. Metalele grupei a II-a principală și compuşii lor

1. Din interacţiunea a 1,02 g aliaj de metale cu un exces de HCl diluat s-au degajat 2,24 l gaz (c.n.). Ce metal poate fi componentul principal al acestui aliaj? Calculaţi ce valoare (în procente) are în compoziţia aliajului componentul principal.

Olimpiadă U.R.S.S.

R. Se consideră aliajul format din  $n$  componente,  $\text{Me}_1, \text{Me}_2, \dots, \text{Me}_n$  dintre care numai  $p$  ( $p < n$ ) se dizolvă în HCl diluat. Compoziţia aliajului este  $c_1, c_2, \dots, c_n$  ( $\sum_{i=1}^n c_i = 1$ ). Deci în  $m = 1,02$  g aliaj sînt  $mc_1$  grame metal  $\text{Me}_1, mc_2$  grame  $\text{Me}_2, \dots, mc_p$  grame  $\text{Me}_p, \dots, mc_n$  grame  $\text{Me}_n$ . Se calculează cu ajutorul legii echivalenţilor volumul de  $\text{H}_2$  care se degajă la dizolvarea în HCl a celor  $p$  metale ( $E_{\text{H}_2} = 1 \text{ g} \leftrightarrow 11,2 \text{ l}$ ).

$$\frac{E_1}{11,2} = \frac{mc_1}{V_1}; \quad V_1 = 11,2m \frac{c_1}{E_1}$$

$$\frac{E_2}{11,2} = \frac{mc_2}{V_2}; \quad V_2 = 11,2m \frac{c_2}{E_2}$$

$$\begin{matrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{matrix}$$

$$\frac{E_p}{11,2} = \frac{mc_p}{V_p}; \quad V_p = 11,2m \frac{c_p}{E_p}$$

$$V_1 + V_2 + \dots + V_p = \sum_{i=1}^p V_i = 11,2m \sum_{i=1}^p \frac{c_i}{E_i} = 2,24 \text{ l}$$

De unde :

$$\sum_{i=1}^p \frac{c_i}{E_i} = \frac{1}{5,1} \quad (2)$$

$$\frac{c_1}{E_1} + \sum_{i=2}^p \frac{c_i}{E_i} = \frac{1}{5,1} \quad (3)$$

Din relația (3) se obține :

$$c_1 = \frac{1 - 5,1 \sum_{i=2}^p \frac{c_i}{E_i}}{5,1} \cdot E_1 \quad (4)$$

Însă aveam evident

$$c_1 \in [0, 1) \quad (5)$$

de unde

$$0 < \frac{1 - 5,1 \sum_{i=2}^p \frac{c_i}{E_i}}{5,1} \cdot E_1 < 1 \quad (6)$$

$Me_1$  fiind componentul principal al aliajului, concentrația sa este mult mai mare decât a celorlalte metale :

$$c_1 \gg c_i, (i \geq 2) \quad (7)$$

și în relația (6) se poate neglija valoarea sumei  $\sum_{i=2}^p \frac{c_i}{E_i}$  :

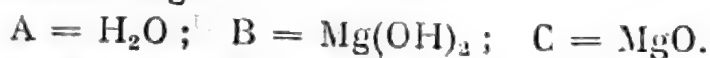
$$\begin{aligned} 0 < \frac{E_1}{5,1} < 1 \\ \text{de unde : } 0 < E_1 < 5,1 \end{aligned} \quad (8)$$

Singurul metal al cărui echivalent verifică dubla inegalitate (8) este beriliul ( $E_{Be} = 4,5$ ).  $c_1$  se obține din (4) :  $c_1 = \frac{4,5}{5,1} = 0,8823$ . Aliajul conține maximum 88,23% Be.

2. Să se determine substanțele notate A, B și C din seria de reacții următoare :



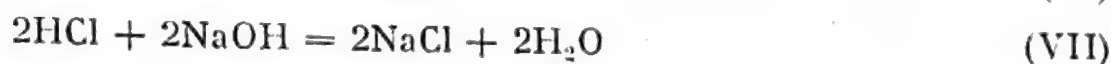
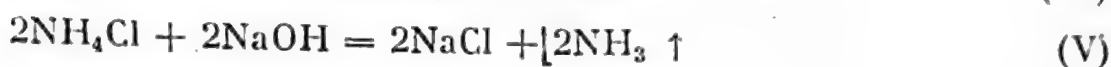
R. Magneziul degajă  $H_2$  la tratarea cu acizi sau apă. Dacă A ar fi acid, ar trebui să fie polibazic, dînd la tratare cu magneziu săruri B și C (monoacide, neutre etc.), iar la încălzirea sării de magneziu să regenereze acidul A. Nu se cunoaște însă un astfel de caz. Înseamnă că A este apa. Într-adevăr, magneziul descompune apa în două moduri : la rece, foarte încet, cu formarea unei cruste de  $Mg(OH)_2$  și la cald ( $100^\circ C$ ) cînd se formează  $MgO$ .



3. O panglică de magneziu s-a ars în aer și cenușa a fost dizolvată în  $60 \text{ cm}^3$  soluție  $1 \text{ M}$  de  $HCl$ . Pentru neutralizarea acestei soluții s-au consumat  $12 \text{ cm}^3$  soluție  $1 \text{ M}$  de  $NaOH$ . După ce s-a adăugat baza în exces, soluția a fost fiartă, iar gazul degajat a fost trecut într-un balon

ce conține 10 cm<sup>3</sup> soluție 1 M de HCl. Pentru neutralizarea soluției din balon s-au consumat 6 cm<sup>3</sup> soluție 1 M de NaOH. Se cere cantitatea de magneziu arsă și compoziția procentuală masică a cenușii.

U.R.S.S. 1972



Cenușa conține  $x$  moli MgO și  $y$  moli Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. O parte din HCl reacționează după (III) iar excesul este neutralizat de bază ( $12 \cdot 10^{-3}$  moli NaOH). Deci pentru dizolvarea cenușii s-au folosit, conform reacțiilor (III) și (IV) :

$$2x + 8y = (60 - 12) \cdot 10^{-3} = 48 \cdot 10^{-3} \text{ moli HCl} \quad (1)$$

Amoniacul din NH<sub>4</sub>Cl obținut în (IV) și degajat prin (V) reacționează cu HCl ( $10 \cdot 10^{-3}$  moli), iar excesul de acid este neutralizat cu NaOH ( $6 \cdot 10^{-3}$  moli) :

$$2y = (10 - 6) \cdot 10^{-3} = 4 \cdot 10^{-3} \quad (2)$$

$x = 16 \cdot 10^{-3}$  ;  $y = 2 \cdot 10^{-3}$ . Compoziția cenușii este :

$$\text{MgO} \% = \frac{40x}{40x + 60y} 100 = 76,19 ; \text{Mg}_3\text{N}_2 \% = 23,80.$$

S-au ars :  $x + 3y = (16 + 6) \cdot 10^{-3} = 22 \cdot 10^{-3}$  at-g Mg (0,528 g).

4. 8 grame dintr-un amestec solid de NaOH și CaO sînt neutralizate complet cu 120 cm<sup>3</sup> soluție 10% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $\rho = 1,07$  g/cm<sup>3</sup>). Care este compoziția procentuală a amestecului inițial ?

R. P. Ungară 1970

R. NaOH% = 28 ; CaO% = 72.

5. Se dizolvă 30 g CaCl<sub>2</sub> în 180 g apă. Cîtă apă trebuie evaporată din sistem pentru a obține o soluție saturată la 0°C, cu concentrația 37,5% ?



R. Prin eliminarea a  $x$  grame apă din  $180 + 30 = 210$  g soluție inițială se obțin  $(210 - x)$  g soluție saturată, ce conține :

$$\text{CaCl}_2 \% = \frac{30}{210 - x} \cdot 100 = 37,5 ; x = 130.$$

6.  $m$  grame calcar se dizolvă în  $m'$  grame soluție  $c_1\%$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  în exces. După încetarea degajării de gaz, soluția se filtrează și se constată că filtratul conține  $c_2\%$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Să se determine puritatea calcarului (se consideră impuritățile din calcar insolubile în apă și  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Aplicație numerică :  $m = 500$ ,  $m' = 100$ ,  $c_1 = 49$ ,  $c_2 = 19,94$ .

R. În  $m$  grame calcar sint  $x$  moli  $\text{CaCO}_3$ , pentru dizolvarea cărora se consumă  $x$  moli  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Prin filtrare se îndepărtează precipitatul de  $\text{CaSO}_4$  și impuritățile din calcarul inițial. Masa filtratului este :

$m' - 98x$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  consumat) +  $18x$  (apa formată din reacție) =  $(m' - 80x)$  grame, și conține  $\left(m' \cdot \frac{c_1}{100} - 98x\right)$  grame  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Procentual :

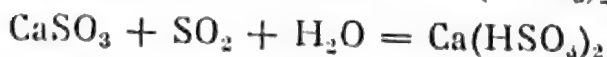
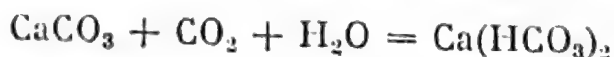
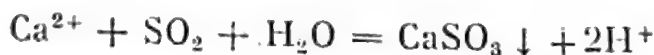
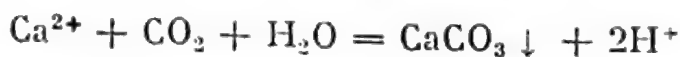
$$\text{H}_2\text{SO}_4 \% = \frac{m' \cdot \frac{c_1}{100} - 98x}{m' - 80x} \cdot 100 = c_2 ; x = \frac{m'(c_1 - c_2)}{100(98 - 0,80c_2)}$$

Conținutul de  $\text{CaCO}_3$  al calcarului este :

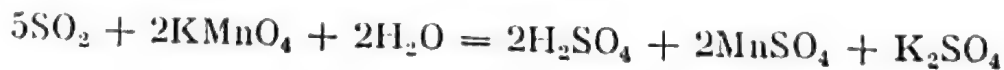
$$\text{CaCO}_3 \% = \frac{100x}{m} \cdot 100 = \frac{m'(c_1 - c_2)}{m(98 - 0,80c_2)} \cdot 100 = 86.$$

7. Printr-o soluție apoasă de  $\text{CaCl}_2$  se barbotează un gaz anorganic A. Se observă la început formarea unui precipitat alb, dar la continuarea îndelungată a barbotării, precipitatul se dizolvă. Descrieți cu ajutorul ecuațiilor chimice procesele care pot avea loc. Identificați gazul A știind că decolorează o soluție de permanganat de potasiu.

R. În condițiile expuse, poate avea loc transformarea sărurilor neutre de calciu, insolubile ( $\text{CaCO}_3$  sau  $\text{CaSO}_3$ ), în săruri acide, solubile :



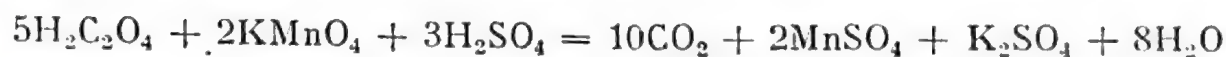
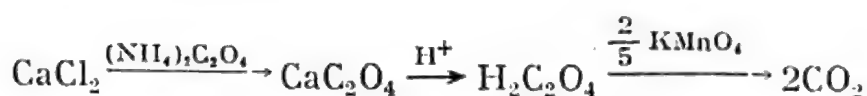
Deci gazul A poate fi  $\text{CO}_2$  sau  $\text{SO}_2$ . Dintre acestea numai  $\text{SO}_2$  are acțiune reducătoare față de soluția de  $\text{KMnO}_4$  :



8. 10 g de soluție saturată la 20°C de  $\text{CaCl}_2$  se diluează la 500 cm<sup>3</sup>. Se precipită  $\text{Ca}^{2+}$  sub formă de oxalat  $\text{Ca}(\text{COO})_2$ . Precipitatul este filtrat, spălat, și decolorează 58,46 cm<sup>3</sup> soluție sulfurică 0,4 M de  $\text{KMnO}_4$ . Care este solubilitatea  $\text{CaCl}_2$  în apă la 20°C ?

R. P. Ungară 1975

R. 10 g soluție saturată conțin  $x$  grame  $\text{CaCl}_2$  și  $(10 - x)$  grame apă. Solubilitatea sării este deci :  $s = 100 \cdot \frac{x}{10 - x}$  grame  $\text{CaCl}_2/100$  g apă. Au loc transformările :



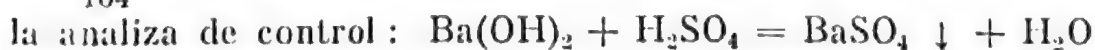
$$\begin{vmatrix} \text{CaCl}_2 \text{ (g)} & \text{KMnO}_4 \text{ (moli)} \\ 111 & \frac{2}{5} \\ x & 38,46 \cdot 10^{-3} \cdot 0,4 \end{vmatrix} = 0, \quad x = 4,26806 \text{ g.}$$

Rezultă  $s = 74,46$ .

9. Solubilitatea  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  anhidru la temperatura camerei este egală cu 4,0 g  $\text{Ba}(\text{OH})_2/100$  g apă. Pornind de la aceste date, în laborator s-a pregătit o soluție apoasă saturată a acestei substanțe, utilizând preparatul comercial uscat. La analiza de control s-a stabilit că acțiunea soluției de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  în exces asupra a 10 g soluție preparată, conduce la depunerea a 0,29 g precipitat, și în același timp orice impurități străine de soluție lipsesc. Cum se poate explica rezultatul analizei ? Ce cantitate din preparatul inițial trebuie adăugată încă pentru a aduce la saturare 100 g soluție deja preparată ( $A_{\text{Ba}} = 137,5$ ) ?

Olimpiadă U.R.S.S.

R. Se cunoaște că solubilitatea  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  este de 4 g la 100 g apă, adică de 4 g în 104 g soluție saturată. În 10 g soluție saturată sînt deci :  $10 \cdot \frac{4}{104} = 0,3846$  g  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Același rezultat ar fi trebuit să se obțină



0,28 g precipitat de  $\text{BaSO}_4$  se obțin din  $\frac{171,5}{233,5} \cdot 0,28 = 0,2056$  g  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Se

observă însă neconcordanța dintre calcul și experiență. Excluzînd o eventuală eroare la determinarea de control sau la preparare, putem presupune că s-a produs o diluare a soluției prin fixarea de apă din aer.

Presupunerea nu este corectă, deoarece în acest caz s-ar fi format neapărat și urme de carbonat (insolubil), datorită  $\text{CO}_2$  din aer. Prin urmare, singura explicație (în lipsa impurităților) este existența apei de cristalizare: preparatul comercial este format din hidratul  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $n \in \mathbb{N}$ . La prepararea soluției s-a folosit hidratul, deci în 10 g soluție sînt 0,3836 g hidrat (0,2056 g  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ )

$$\left| \begin{array}{cc} \text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \text{ (g)} & \text{Ba}(\text{OH})_2 \text{ (g)} \\ 171,5 + 18n & 171,5 \\ 0,3846 & 0,2056 \end{array} \right| = 0, \quad n = 8,295 \approx 8.$$

Fie  $m$  cantitatea de  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ce mai trebuie adăugată la 100 g de soluție deja preparată, pentru a se obține o soluție saturată în  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . În 100 g soluție sînt  $100 \cdot \frac{4}{104} = 3,846$  g  $(\text{BaOH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ; soluția saturată ce se obține,  $(100 + m)$  g, va conține deci în total  $(m + 3,846)$  g hidrat, ce conțin  $(m + 3,846) \cdot \frac{171,5}{315,5}$  g  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Există relația

$$\frac{\text{masa Ba}(\text{OH})_2}{\text{masa soluției saturate}} = \frac{(m + 3,846) \frac{171,5}{315,5}}{100 + m} = \frac{4}{104}$$

De unde:  $m = 3,475$  g

10. Perioada de înjumătățire a radiului este  $T_{1/2} = 1600$  ani. Să se exprime în procente scăderea anuală a masei radiului.

R. Fie  $m$  masa inițială și  $x$  ( $x < 1$ ) scăderea anuală a masei radiului. Timpul de înjumătățire  $T_{1/2}$  reprezintă timpul în care numărul de nuclee (deci practic masa radiului) scade la jumătate. După un an, masa scade cu  $mx$  grame, deci mai rămîn:  $m - mx = m(1 - x)$  g Ra nedescompus. După 2 ani se vor descompune  $m(1 - x)x$  grame; rămîne nedezintegrată o masă de:  $m(1 - x) - m(1 - x)x = m(1 - x)^2$  grame. Continuînd raționamentul, rezultă că după 1600 ani masa radiului va fi:

$$m(1 - x)^{1600} = \frac{m}{2}. \quad \text{De unde } x = 1 - 10^{-\frac{\lg 2}{1600}} = 4,33124 \cdot 10^{-4} \quad (4,33124 \cdot 10^{-2} \%).$$

11. Prin încălzirea la  $550^\circ\text{C}$  a  $m = 3,55$  grame amestec de  $\text{CaCO}_3$  și carbonat al unui metal necunoscut, pînă la masă constantă, se degajă  $V_1 = 0,28$  l gaz. La încălzirea amestecului la  $1000^\circ\text{C}$  pînă la masă constantă, se degajă  $V_2 = 0,84$  l gaz. Să se determine formula carbo-



natului necunoscut și compoziția procentuală a amestecului inițial. (Toate volumele de gaz sînt aduse în condiții normale).

R. Amestecul conține  $m_1$  grame carbonat de metal necunoscut și  $m_2$  grame  $\text{CaCO}_3$ :

$$m_1 + m_2 = m \quad (1)$$

Cum  $\text{CaCO}_3$  se descompune termic începînd de la  $850^\circ\text{C}$ , se poate considera că volumul  $V_1$  de  $\text{CO}_2$  obținut la  $550^\circ\text{C}$  provine numai din descompunerea carbonatului necunoscut. La  $1000^\circ\text{C}$  se descompun ambii carbonați:

$$V_2 = V_1 + 22,4 \cdot \frac{m_2}{100} \quad (2)$$

Din ecuațiile (1) și (2) se determină  $m_1 = 1,05$  și  $m_2 = 2,5$ .  
 $\text{CaCO}_3\% = 70,42$ ; carbonat necunoscut  $\% = 29,57$ .

La  $550^\circ\text{C}$  se obțin  $\frac{V_1}{22,4}$  moli  $\text{CO}_2$ , ce provin din  $\frac{V_1}{22,4}$  moli ioni carbonat  $\text{CO}_3^{2-}$  (0,75 grame).  $m_1 = 1,05$  grame carbonat necunoscut conțin deci 0,75 grame  $\text{CO}_3^{2-}$  și 0,30 grame metal Me (cu echivalentul-gram  $E_{\text{Me}}$ ). Se scrie legea echivalențelor pentru carbonatul necunoscut:

$$\frac{E_{\text{Me}}}{E_{\text{CO}_3^{2-}}} = \frac{E_{\text{Me}}}{30} = \frac{0,30}{0,75}; \quad E_{\text{Me}} = 12 \quad (\text{Me} = \text{Mg})$$

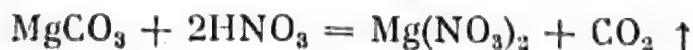
(echivalentul ionului divalent  $\text{CO}_3^{2-}$  este  $\frac{60}{2} = 30$ ).

12. Un amestec format din  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$  și  $\text{SrO}$  a fost dizolvat în  $\text{HNO}_3$ , degajîndu-se 6,72 l de gaz (c.n.). Soluția a fost tratată succesiv cu exces de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , rezultînd 55,3 g precipitat, și apoi cu exces de  $\text{NaOH}$ , rezultînd 11,6 g precipitat. Găsiți compoziția procentuală a amestecului inițial, cunoscînd că masa sa este egală cu 52,5 g. Solubilitatea în apă a  $\text{CaSO}_4$  și  $\text{SrSO}_4$  este neglijabilă.

U.R.S.S. 1979

R. Amestecul inițial, format din  $x$  moli  $\text{MgCO}_3$ ,  $y$  moli  $\text{BaCO}_3$ ,  $z$  moli  $\text{CaO}$  și  $v$  moli  $\text{SrO}$ , are masa:

$$84x + 197y + 56z + 104v = 52,5 \text{ g} \quad (1)$$



$$V_{\text{CO}_2} = 22,4(x + y) = 6,72 \text{ l} \quad (2)$$

La tratare cu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  se depun sulfații insolubili de Ba, Ca și Sr :

$$233y + 136z + 184v = 55,3 \quad (3)$$

În filtrat rămâne  $\text{MgSO}_4$  care cu  $\text{NaOH}$  depune  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  :

$$58 \cdot x = 11,6 \quad (4)$$

Soluțiile sistemului (1), (2), (3), (4) sînt :  $x = 0,2$  ;  $y = z = v = 0,1$ .  
Compoziția amestecului inițial a fost :

$$\text{MgCO}_3 \% = \frac{84x}{52,5} \cdot 100 = 32,00; \quad \text{BaCO}_3 \% = \frac{197y}{52,5} \cdot 100 = 37,52;$$

$$\text{CaO} \% = \frac{56z}{52,5} \cdot 100 = 10,66; \quad \text{SrO} \% = \frac{104v}{52,5} \cdot 100 = 19,80.$$

## 17. Aluminiul și compușii săi

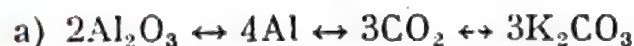
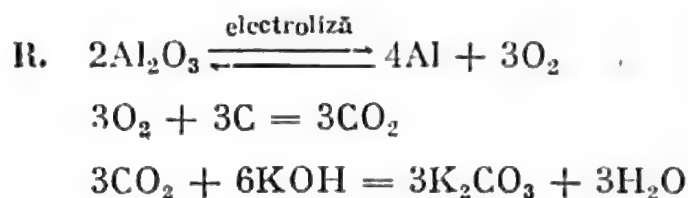
1. În aluminiul de puritate 99,9% la câți atomi de aluminiu revine un atom de siliciu, considerat ca singură impuritate?

R. În 99,9 g Al sînt  $\frac{99,9}{27} \mathcal{N}$  atomi de Al, iar în 0,1 grame Si sînt  $\frac{0,1}{28} \mathcal{N}$  atomi de Si. La un atom de Si revin deci :

$$\frac{99,9}{27} \mathcal{N} : \frac{0,1}{28} \mathcal{N} = \frac{99,9}{27} : \frac{0,1}{28} = 1\,036 \text{ atomi de Al.}$$

2. 1 456 l soluție 10,5% de KOH ( $\rho = 1,1 \text{ g/cm}^3$ ) au absorbit complet gazul degajat la anod la obținerea industrială a aluminiului. a) Care este concentrația sării neutre care s-a format în soluție? b) Ce cantitate de aluminiu s-a obținut?

U.R.S.S. 1972



În soluția de KOH ( $1\,456 \cdot 1,1 = 1\,601,6 \text{ kg}$ ) sînt  $\frac{10,5}{100} \cdot 1\,601,6 = 168,168 \text{ kg KOH}$  (3,003 kmoli) care vor absorbi  $\frac{3,003}{2} \text{ kmoli CO}_2$  (66,066 kg). Se obțin  $\frac{3,003}{2} \text{ kmoli K}_2\text{CO}_3$  (207,207 kg). Masa soluției finale de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  este :

$$\begin{aligned} m_f &= \text{masa soluției inițiale de KOH} + \text{masa CO}_2 \text{ absorbit} = \\ &= 1\,601,6 + 66,066 = 1\,667,666 \text{ kg.} \end{aligned}$$

$$\text{K}_2\text{CO}_3 \% = \frac{207,207}{1\,667,666} \cdot 100 = 12,42$$

b)  $m_{\text{Al}} = 27 \cdot \frac{4}{6} \cdot 3,003 = 54,054 \text{ kg}$  (s-a considerat că oxigenul degajat reacționează complet cu carbonul anozilor).



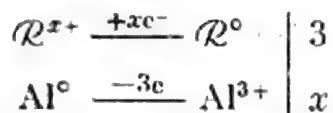
3. Aveți la dispoziție o probă de bauxită conținând impurități de oxizi de Fe, Cr și Si. Propuneți o schemă de separare a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chimic pur ce poate fi urmată pentru obținerea electrolitică a aluminului.

U.R.S.S. 1979

R. Vezi [7], p. 295.

4. Pentru reducerea aluminotermică a  $m_1$  grame oxid sînt necesare  $m_2$  grame aluminiu. Se cere: a) ecuația generală a procesului și stabilirea coeficienților prin metoda redox; b) compoziția procentuală a oxidului; c) echivalentul-gram al elementului ce formează oxidul.

R. Fie  $\mathcal{R}_x\text{O}_x$  formula oxidului,  $x$  fiind valența elementului  $\mathcal{R}$ .



b)  $m_2$  grame aluminiu se combină cu  $\frac{3 \cdot 16}{2 \cdot 27} m_2 = \frac{8}{9} m_2$  grame oxigen din oxid. Deci  $m_1$  grame oxid conțin  $\frac{8}{9} m_2$  grame oxigen și  $m_1 - \frac{8}{9} m_2$  grame  $\mathcal{R}$ .

În procente:  $\text{O} \% = \frac{8m_2}{9m_1} \cdot 100$ ;  $\mathcal{R} \% = \frac{9m_1 - 8m_2}{9m_1} \cdot 100$ .

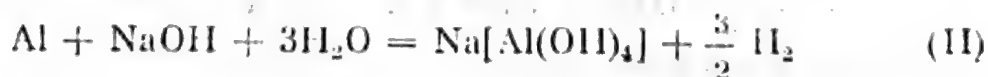
$$\text{c) } \frac{E_{\mathcal{R}}}{E_{\text{O}}} = \frac{\frac{9m_1 - 8m_2}{9}}{\frac{8}{9} m_2} = \frac{9m_1 - 8m_2}{8m_2}; \quad E_{\mathcal{R}} = \frac{9m_1 - 8m_2}{m_2} \quad (E_{\text{O}} = 8).$$

5. Reziduul obținut după calcinarea în absența aerului a unui amestec de magnetită și aluminiu se dizolvă într-o bază, obținându-se 6,72 l gaz (c.n.). La tratarea aceleiași cantități de reziduu cu HCl se degajă 26,88 l gaz (c.n.). Să se determine compoziția amestecului inițial.

Olimpiadă 1976

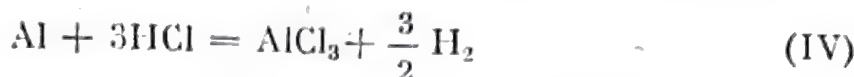
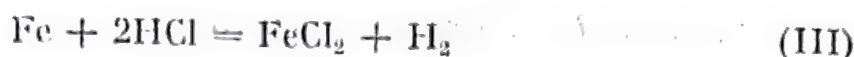
R. Amestecul inițial conține  $x$  moli  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  și  $y$  at-g Al. Masa amestecului este:

$$m = 232x + 27y \quad (I)$$



Reacția (II) arată că Al este în exces, deci reziduul obținut la calcinare este format din Fe,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  și excesul de Al:

$$22,4 \cdot \frac{3}{2} \left( y - \frac{8}{3} x \right) = 6,72 \text{ l } \text{H}_2 \quad (2)$$



$$22,4 \cdot \frac{3}{2} \left( y - \frac{8}{3} x \right) + 9x = 26,88 \quad (3)$$

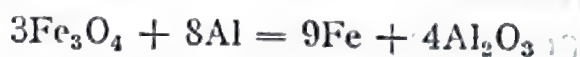
$$x = 0,3; y = 1, m = 96,6 \text{ g}$$

$$\text{Fe}_3\text{O}_4 \% = \frac{232x}{96,6} \cdot 100 = 72,05; \text{Al} \% = \frac{27y}{96,6} \cdot 100 = 27,95.$$

6. Reducerea aluminotermică în absența aerului a pulberii de magnetită ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) cu aluminiu metalic produce un efect termic de  $-60 \text{ kJ}$  pentru  $20 \text{ g}$  de amestec al acestor substanțe. Determinați compoziția amestecului inițial, cunoscând căldurile de formare din elemente:  $\Delta H_f(\text{Al}_2\text{O}_3) = -1672 \text{ kJ/mol}$  și  $\Delta H_f(\text{Fe}_3\text{O}_4) = -1116 \text{ kJ/mol}$ .

U.R.S.S. 1979

R. Căldura procesului



se calculează cu ajutorul legii lui Hess:

$$\Delta H = 4 \Delta H_f(\text{Al}_2\text{O}_3) - 3 \Delta H_f(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 4(-1672) - 3(-1116) = -3340 \text{ kJ}$$

Amestecul inițial, format din  $x$  moli  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  și  $y$  at-g Al, are masa de:

$$232x + 27y = 20 \text{ grame} \quad (1)$$

Există mai multe posibilități de răspuns:

a) Al în exces

$$\frac{y}{x} > \frac{8}{3} \quad (2)$$

(Amestecul final este format din Fe,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  și Al. În prezența aerului excesul de aluminiu s-ar fi oxidat la  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

$$\begin{array}{c|c} \text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ (moli)} & \Delta H \text{ (kJ)} \\ \hline 3 & 3340 \\ x & 60 \end{array} \Bigg| = 0;$$

$$x = 0,05389 \quad (3)$$

Din (1) rezultă :  $y = 0,27768$ , care verifică condiția (2).  
Amestecul conține deci :

$$\text{Fe}_3\text{O}_4 \% = \frac{232x}{20} \cdot 100 = 62,51 ; \quad \text{Al} \% = \frac{27y}{20} \cdot 100 = 37,48.$$

b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  și Al în raport stoichiometric

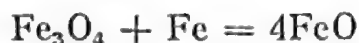
$$\frac{y}{x} = \frac{8}{3} \quad (4)$$

Se obțin aceleași valori pentru  $x$  și  $y$  ca la punctul a), care nu verifică însă ecuația (4). Sistemul (1), (3), (4) este deci incompatibil.

c)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  în exces

$$\frac{y}{x} < \frac{8}{3} \quad (5)$$

În acest caz problema nu poate fi rezolvată cu datele cunoscute, deoarece are loc procesul :



(nu se dă căldura de formare din elemente a  $\text{FeO}$ ).

7. Oxidul de aluminiu calcinat este foarte greu solubil în acizi. Pentru a-l solubiliza, se topește cu  $\text{KHSO}_4$  sau cu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Propuneți ecuațiile reacțiilor respective.



8. Aplicând metodele generale de preparare a sulfurilor, obțineți sulfura de aluminiu  $\text{Al}_2\text{S}_3$ .

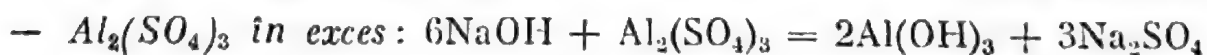
R.  $\text{Al}_2\text{S}_3$  nu se poate obține în soluție pentru că hidrolizează complet la  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Se poate obține  $\text{Al}_2\text{S}_3$  numai pe cale uscată, prin sinteză directă din elemente :



9. În laboratorul unei fabrici de hîrtie există numai soluții de  $\text{NaOH}$  și de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Cum se poate determina, avînd la dispoziție o singură eprubetă goală, în care din vase se află fiecare din soluțiile încălzite ? Scrieți ecuațiile reacțiilor corespunzătoare.

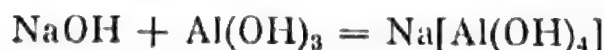
Olimpiadă U.R.S.S.

R. După raportul componentelor, pot avea loc reacțiile următoare :



pp alb gelatinos

-  $\text{NaOH}$  în exces :  $\text{Al}(\text{OH})_3$  format inițial se dizolvă în excesul de bază, formînd hidroxoaluminatul de Na :

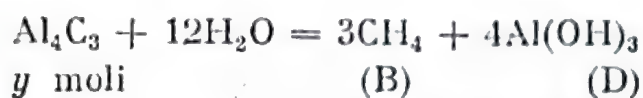
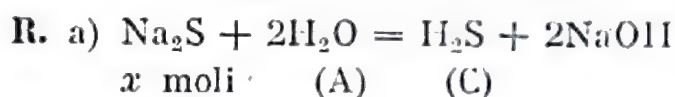




Pentru identificare se procedează astfel : în eprubeta goală se pune o mică cantitate dintr-una din soluții, și se toarnă apoi o cantitate în exces din cealaltă soluție. Dacă rămâne un precipitat alb, atunci prima soluție a fost de NaOH și a doua de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Dacă precipitatul format inițial dispare prin adăugare ulterioară de soluție, rezultă că am lucrat cu un exces de NaOH. Prima soluție a fost de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .

10. Un amestec de  $\text{Na}_2\text{S}$  și  $\text{Al}_4\text{C}_3$  este tratat cu apă în exces. În urma reacției se obține un amestec de 2 gaze A și B și 2 compuși C și D. Cunoscând că densitatea amestecului gazos este 11,60 în raport cu  $\text{H}_2$  se cere : a) să se discute reacțiile ; b) să se determine compoziția procentuală a amestecului gazos ; c) să se determine raportul molar C/D ; d) să se arate dacă se poate considera reacția dintre compușii C și D ca o reacție ce decurge cantitativ.

R. S. România 1974

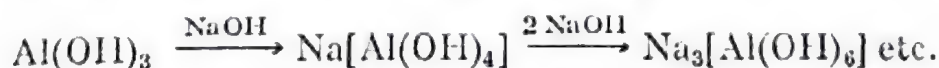


$$\text{b) } d_{\text{H}_2} = \frac{\overline{M}}{2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{34x + 16 \cdot 3y}{x + 3y} = 11,6 \quad ; \quad \text{de unde } \frac{x}{y} = 2.$$

$$\text{H}_2\text{S} \% = \frac{x}{x + 3y} \cdot 100 = \frac{100}{1 + 3 \frac{y}{x}} = \frac{100}{1 + 3 \cdot \frac{1}{2}} = 40 \quad ; \quad \text{CH}_4 \% = 60$$

$$\text{c) } \frac{n_C}{n_D} = \frac{n_{\text{NaOH}}}{n_{\text{Al}(\text{OH})_3}} = \frac{2x}{4y} = \frac{\frac{x}{y}}{2} = \frac{2}{2} = \frac{1}{1}$$

d) nu, deoarece se pot obține diverși hidroxoaluminați



11. Cîte grame de alaun hidratat  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  se depun la  $20^\circ\text{C}$  din 320 g soluție saturată de alaun, dacă se evaporă 160 g de apă ? Soluția saturată la  $20^\circ$  conține 5,5%  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ . Mase atomice :

$$A_K = 39,10 \quad ; \quad A_{\text{Al}} = 26,98 \quad ; \quad A_S = 32,06 \quad ; \quad A_O = 16,00 \quad ; \quad A_H = 1,01.$$

Olimpiada Internațională de Chimie 1975

R. Soluția inițială conține  $320 \cdot \frac{5,5}{100} = 17,6$  g  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ . Considerăm că la concentrarea soluției se depun  $x$  moli de hidrat  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , în componența căreia intră  $258,2x$  grame  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$  și  $216,24x$  grame apă. Prin evaporarea a 160 g apă și depunerea cristalelor rămân:  $(320 - 160 - 474,44x)$  grame soluție saturată, formată din  $(17,6 - 258,2x)$  grame  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ . Procentual:

$$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \% = \frac{17,6 - 258,2x}{160 - 474,44x} \cdot 100 = 5,5; x = 0,030379137445.$$

Se depun deci  $474,44x = 17,9877$  g  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

12. În vederea precizării formulei stoichiometrice a unui compus  $\text{Na}_x\text{Al}_y\text{F}_z$  se determină conținutul acestuia în Al și F. După ce a fost preparat într-un mod convenabil, 3 g din acest compus se dizolvă în apă și se diluează la 1 000 cm<sup>3</sup>. Se iau 50 cm<sup>3</sup> din această soluție și prin tratare cu reactivii corespunzători se precipită ionii menționați. S-au obținut 447,5 mg oxinat de aluminiu  $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$  și 780,8 mg de  $\text{LaF}_3 \cdot \text{La}_2\text{O}_3$ . Care este formula compusului?

R. P. Ungară 1975

R. În 50 cm<sup>3</sup> de soluție sînt:  $3 \cdot \frac{50}{1000} = 0,15$  g compus, în componența căreia intră  $447,5 \cdot \frac{27}{459} = 26,32$  mg Al și  $780,8 \cdot \frac{3 \cdot 19}{522} = 86,26$  mg F. Restul, adică  $150 - (26,32 + 86,26) = 38,42$  mg, îl formează sodiul:

$$\frac{23x}{38,42} = \frac{27y}{26,32} = \frac{19z}{86,26}$$

Se face  $x = 1$  și rezultă  $y = 0,584$ ,  $z = 2,685$ . Pentru  $x = 5$  se obține  $y = 2,93 \approx 3$ ;  $z = 13,43$ . Datorită posibilității apariției erorilor experimentale, nu se poate alege între valorile  $z = 13$  sau  $z = 14$ . Cum compusul  $\text{Na}_x\text{Al}_y\text{F}_z$  trebuie să fie neutru din punct de vedere electric, se poate scrie egalitatea sarcinilor pozitive ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) cu cele negative ( $\text{F}^-$ ):  $x + 3y = z$ . Rezultă  $z = 5 + 3 \cdot 3 = 14$ . Formula compusului este deci  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ .

## 18. Metalele grupei al IV-a principală (Pb, Sn) și compuşii lor

1. Prin topirea staniului cu magneziul s-a obținut un compus de forma  $\text{Mg}_2\text{Sn}$ . În ce raport masic trebuie amestecate cele două metale pentru a se obține o topitură care să conțină 20% Mg liber?

R. P. Ungară 1970

R. Amestecul inițial este format din  $x$  grame Mg și  $y$  grame Sn, deci va avea masa de  $(x + y)$  grame. Compusul intermetalic  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  este format din întreaga cantitate de Sn și din  $x' = \frac{2 \cdot 24}{117} y$  grame Mg. Excesul de Mg este:

$$\text{Mg(liber)} \% = \frac{x - x'}{x + y} \cdot 100 = \frac{x - \frac{48}{117} y}{x + y} \cdot 100 = \frac{\frac{x}{y} - \frac{48}{117}}{\frac{x}{y} + 1} \cdot 100 = 20.$$

Raportul masic cerut este:

$$\frac{m_{\text{Mg}}}{m_{\text{Sn}}} = \frac{x}{y} = \frac{119}{156} = \frac{0,7628}{1}.$$

2. La răcirea a 400 g topitură de aliaj format din 70% Pb și 30% Sn, care metal și în ce cantitate se separă sub formă cristalină dacă eutecticul conține 36% Pb și 64% Sn?

R. P. Ungară 1970

R. Este evident că se va depune metalul a cărei compoziție procentuală este mai mare în aliaj decât în eutectic (plumbul). Întreaga cantitate de Sn din aliaj  $\left(400 \cdot \frac{30}{100} = 120 \text{ g}\right)$  se găsește cuprinsă în eutectic. Cantitatea de Pb din eutectic este deci  $120 \cdot \frac{36}{64} = 67,5 \text{ g}$ . Prin urmare la răcirea topiturii se vor depune:  $400 \cdot \frac{70}{100} - 67,5 = 212,5 \text{ g Pb}$ .

3. Se oxidează un aliaj care conține 30% Sn și 70% Pb, formându-se 564,46 g amestec de oxizi. Ce cantitate de aliaj a fost oxidată?

R. P. Ungară 1970



R. Prin oxidarea Sn cu aer sau oxigen se obține  $\text{SnO}_2$ . Plumbul poate forma fie  $\text{PbO}$  la temperatura plumbului topit, fie  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  la  $400-500^\circ\text{C}$ . Există deci două posibilități de răspuns, după temperatura la care a avut loc oxidarea a  $m$  grame aliaj.

a — Se obține  $\text{SnO}_2 + \text{PbO}$  :

Din  $\frac{30}{100} m$  grame Sn se obțin  $\frac{30}{100} \cdot m \cdot \frac{151}{119}$  g  $\text{SnO}_2$  ; din  $\frac{70}{100} m$  g Pb se obțin  $\frac{70}{100} m \cdot \frac{223}{207}$  g  $\text{PbO}$ . Se formează ecuația :

$$\left( \frac{30}{100} \cdot \frac{151}{119} + \frac{70}{100} \cdot \frac{203}{207} \right) m = 564,46 ; m = 497,4186 \text{ g aliaj}$$

b — Se obține  $\text{SnO}_2 + \text{Pb}_3\text{O}_4$  :

$$\left( \frac{30}{100} \cdot \frac{151}{119} + \frac{70}{100} \cdot \frac{685}{621} \right) m = 564,46 ; m = 489,6367 \text{ g.}$$

4. Se pot folosi conducte de plumb pentru transportul apelor carbogazoase ? Argumentați-vă răspunsul.

R. În contact cu apa care conține o cantitate mică de  $\text{CO}_2$  dizolvat, plumbul se acoperă cu o peliculă protectoare de  $\text{PbCO}_3$  (insolubil). Însă în prezența unei cantități mari de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{PbCO}_3$  se transformă în  $\text{Pb}(\text{HCO}_3)_2$ , solubil. Deoarece apa ce conține  $\text{Pb}(\text{HCO}_3)_2$  este toxică, nu se pot folosi conducte de plumb pentru transportul apelor carbogazoase.

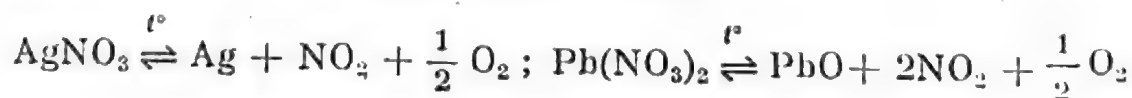
5. 21,65 g amestec de  $\text{AgNO}_3$  și  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  este supus descompunerii termice. În urma acestui proces se obține un gaz care este considerat anhidridă mixtă. Aceeași cantitate din acest gaz se mai poate obține prin acțiunea iodului în exces asupra a 20,02 g  $\text{AgNO}_2$ . Se cere :

- să se determine compoziția procentuală a amestecului de azotați ;
- să se determine cantitatea de aliaj Ag-Pb care se poate obține din metalele separate din reacție ;
- compoziția procentuală a aliajului ;
- să se determine volumul de soluție 5 M de NaOH care reacționează cu aliajul obținut.

R. S. România 1974

R. a) amestecul conține  $x$  moli  $\text{AgNO}_3$  și  $y$  moli  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  :

$$170x + 331y = 21,65 \quad (1)$$





Din 20,02 g  $\text{AgNO}_3$  se obțin  $\frac{20,20}{154} = 0,13$  moli  $\text{NO}_2$ :

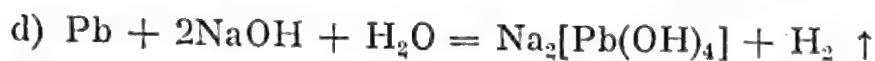
$$x + 2y = 0,13 \quad (2)$$

$$(x = 0,03; y = 0,05)$$

$$\text{AgNO}_3 \% = \frac{170 \cdot x}{21,65} \cdot 100 = 23,55; \text{Pb(NO}_3)_2 \% = \frac{331y}{21,65} \cdot 100 = 76,44$$

b) masa aliajului este:  $m_{\text{Ag}} + m_{\text{Pb}} = 108x + 207y = 13,59 \text{ g}$

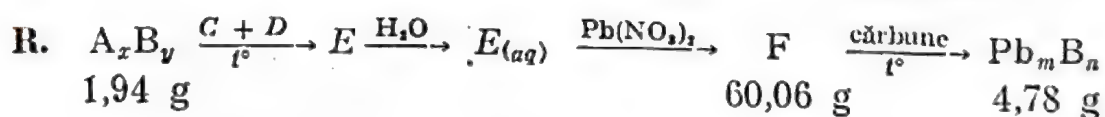
c)  $\text{Ag} \% = \frac{108x}{13,59} \cdot 100 = 23,84; \text{Pb} \% = \frac{207y}{13,59} \cdot 100 = 76,15$



(20 cm<sup>3</sup> soluție 5N de NaOH).

6. 1,94 g compus  $\text{A}_x\text{B}_y$  s-au încălzit ușor în curent de amestec a două gaze (substanțe simple). Produsul solid rezultat din reacție s-a dizolvat în apă și s-a adăugat un exces de  $\text{Pb(NO}_3)_2$ , separându-se 6,06 g precipitat. Precipitatul a fost filtrat și apoi calcinat cu cărbune. S-au obținut 4,78 g compus  $\text{Pb}_m\text{B}_n$ , conținând 86,6% Pb. Scrieți ecuațiile tuturor reacțiilor menționate.

Olimpiadă U.R.S.S.



$\text{Pb}_m\text{B}_n$  conține 86,6% Pb și 13,4% B:

$$\frac{E_B}{103,5} = \frac{13,4}{86,6}, E_B = 16 \text{ (B = sulf), } \text{Pb}_m\text{S}_n = \text{PbS}.$$

Rezultă imediat că F este  $\text{PbSO}_4$  deoarece dacă prin calcinare cu cărbune  $\text{PbS}$  și este insolubil în apă. În 4,78 g  $\text{PbS}$  sînt  $4,78 \cdot \frac{32}{239} = 0,64 \text{ g S}$ . Prin urmare compusul  $\text{A}_x\text{S}_y$  conține 0,64 g S și  $1,94 - 0,64 = 1,30 \text{ g element A}$ . Rezultă:

$$\frac{E_A}{16} = \frac{1,3}{0,64}, E_A = 32,5 \text{ (A = Zn)}.$$

E este deci  $\text{ZnSO}_4$  iar amestecul de gaze este aerul ( $\text{C} = \text{O}_2$ ,  $\text{D} = \text{N}_2$ )

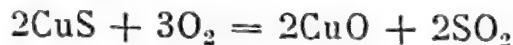


## 19. Metalele grupei I secundară și compuşii lor

1. La analiza unui mineral s-a găsit următoarea compoziție : 34,66% Cu ; 30,68% Fe ; 34,66% S. Se cere : a) să se determine formula chimică și să se arate nomenclatura mineralului ; b) cât cupru se obține din 10 tone din acest mineral, de puritate 80% ; c) cantitatea de  $\text{SO}_2$  ce se va obține prin prăjirea mineralului și ce cantitate de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se poate obține din anhidrida respectivă ( $\eta = 100\%$ ) ; d) ce cantitate de carbon este necesară pentru reducerea  $\text{CuO}$  obținut la calcinare ?

Olimpiadă 1971

R. a)  $\text{CuFeS}_2$  (calcopirita)



b) 2 782 kg Cu ; c) 5 564 kg  $\text{SO}_2$  și 8 519 kg  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ; d) 260 kg C.

2. Vrem să preparăm o soluție saturată de  $\text{CuSO}_4$  la  $0^\circ\text{C}$ . Avem la dispoziție 5 kg de sulfat cupric cu 3,7% impurități, iar pierderile în cursul purificării sînt de 7%. Câți litri de soluție saturată se pot prepara ? (La  $0^\circ\text{C}$ , 100 g apă pot dizolva 14,3 g  $\text{CuSO}_4$ , formînd o soluție saturată cu densitatea 1,1 g/cm<sup>3</sup>).

R. P. Ungară 1975

R. Inițial sînt  $5\,000 \cdot \frac{96,3}{100}$  g de  $\text{CuSO}_4$  pur, iar după purificare mai

rămîn :  $5\,000 \cdot \frac{96,3}{100} \cdot \frac{93}{100} = 4\,477,95$  g  $\text{CuSO}_4$ .  $100 + 14,3 = 114,3$  g soluție saturată de  $\text{CuSO}_4$  conține 14,3 g  $\text{CuSO}_4$ . Din 4 477,95 g  $\text{CuSO}_4$  se pot prepara deci :  $4\,477,95 \cdot \frac{114,3}{14,3} = 35\,791,3$  g soluție saturată, care va

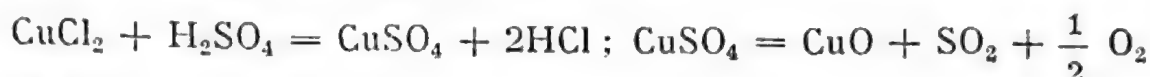
avea un volum de :  $\frac{35\,791,3}{1,1} = 32\,538,4$  cm<sup>3</sup> (32,538 l).



3. Se tratează 10 cm<sup>3</sup> de soluție de CuCl<sub>2</sub> cu 10 cm<sup>3</sup> soluție de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Soluția obținută se evaporă și apoi se calcinează la o temperatură de peste 1 000°C. După răcire se obține un reziduu care cântărește 1,5675 g. Dacă aceeași cantitate de soluție de CuCl<sub>2</sub> se tratează cu 20 cm<sup>3</sup> din aceeași soluție de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> și se repetă operațiile de mai sus se obțin 1,4300 g reziduu. Să se determine molaritatea celor două soluții.

R. S. România 1974

R. Fie  $c_M$  concentrația molară a soluției de CuCl<sub>2</sub> și  $c'_M$  cea a soluției de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. În 10 cm<sup>3</sup> din aceste soluții sînt  $10^{-2}c_M$  moli CuCl<sub>2</sub> și respectiv  $10^{-2} \cdot c'_M$  moli H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Reacții :



Dacă H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ar fi fost la prima tratare în cantitate echivalentă sau în exces, la a doua tratare, cu o cantitate de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> indiferent de mare, s-ar fi obținut aceeași cantitate de reziduu. Cum însă cantitatea de reziduu diferă în cele două cazuri, rezultă că primul reziduu este format din CuCl<sub>2</sub> + CuO.

$$135 \cdot (c_M - c'_M)10^{-2} + 80 \cdot 10^{-2}c'_M = 1,5675 \quad (1)$$

$$135c_M - 55c'_M = 156,75 \quad (1')$$

La a doua tratare se pot ivi trei posibilități :

— CuCl<sub>2</sub> în exces :

$$c_M > 2c'_M. \quad (2)$$

Reziduu este format din CuCl<sub>2</sub> și CuO :

$$135 \cdot (c_M - 2c'_M)10^{-2} + 2 \cdot 80 \cdot 10^{-2}c'_M = 1,43. \quad (3)$$

Din (1) și (3) se obține  $c_M = 1,263$  moli/l,  $c'_M = 0,25$  moli/l (se verifică condiția (2)).

— CuCl<sub>2</sub> și H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sînt în cantitate echivalentă :

$$c_M = 2c'_M \quad (2')$$

Reziduu este format din CuO :

$$2 \cdot 80 \cdot 10^{-2}c'_M = 1,43 \quad (3')$$

Sistemul (1), (2') și (3') este incompatibil.

— H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> în exces :

$$c_M < 2c'_M \quad (2'')$$

Reziduu este format din CuO :

$$80 \cdot 10^{-2}c_M = 1,43 \quad (3'')$$

Se obține din (1) și (3'') :  $c_M = 1,7875$  moli/l,  $c'_M = 1,889$  moli/l, care verifică condiția (3'').

Prin încercările descrise nu se pot determina deci univoc concentrațiile soluțiilor.

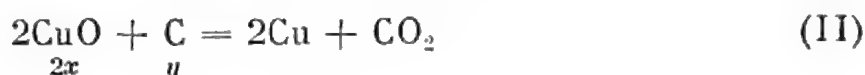
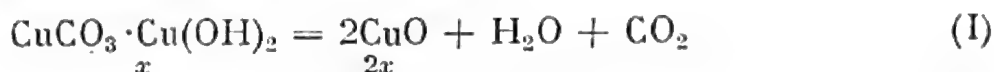
4. 6,9 g amestec de carbonat bazic de cupru și cărbune fin divizat s-a calcinat la 500°C în absența aerului și s-au obținut astfel 4,24 g reziduu. Determinați compoziția amestecului inițial (în procente de masă) și propuneți o posibilitate de obținere din reziduu a  $\text{CuCl}_2$ . (Gazul eliberat prin calcinarea amestecului se absoarbe complet în soluție alcalină).

Olimpiadă U.R.S.S.

R. Fie  $x, y$  numărul de moli de  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ , respectiv C, din amestec :

$$222x + 12y = 6,90 \quad (1)$$

La calcinarea amestecului au loc reacțiile :



Reziduul astfel rezultat poate fi format din :

- a) cupru metalic — dacă CuO și C sînt în raportul stoichiometric dat de reacția (II),  $2x = y$  ;
- b)  $\text{Cu} + \text{CuO}$  — dacă carbonul este în cantitate insuficientă ( $2x < y$ ) ;
- c)  $\text{Cu} + \text{C}$  — pentru un exces de carbon ( $2x > y$ ).

În prezența unei cantități insuficiente de C, ar rezulta la reducerea și CO, neabsorbabil în NaOH. Deci se alege cazurile a) și b)

$$\text{a) } 2x = y \quad (2)$$

Cuprul format cîntărește :

$$64 \cdot 2x = 4,24 \text{ g} \quad (x = 0,033125) \quad (3)$$

Prin introducerea lui (2) în (1) se obține însă  $x = \frac{6,90}{246} = 0,02804878$ .

Sistemul (1), (2), (3) este incompatibil.

$$\text{b) } 2x < y \quad (4)$$

Pentru formarea a  $2x$  moli Cu se vor consuma  $x$  moli C. Reziduul va fi format din :

$$64 \cdot 2x + 12(y - x) = 4,24 \text{ g Cu} \quad (5)$$

Din (1) și (5) rezultă  $x = 0,025$  ;  $y = 0,1125$ .

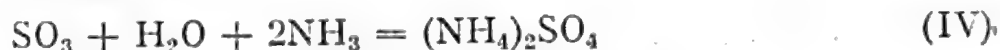
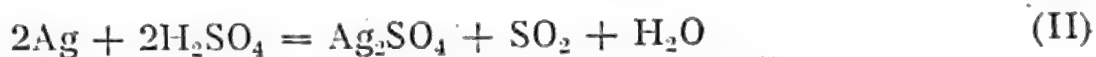
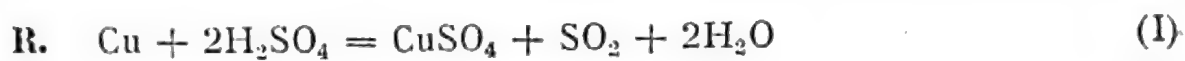
Amestecul inițial a fost format deci din :

$$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2 \% = \frac{222x}{6,90} \cdot 100 = 80,43 ; \quad \text{C} \% = \frac{12y}{6,90} \cdot 100 = 19,56$$

Reziduul se tratează cu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , se filtrează pentru îndepărtarea excesului de C, apoi în filtrat se adaugă  $\text{BaCl}_2$ . Se depune  $\text{BaSO}_4$ , care se filtrează. În filtrat rămâne o soluție de  $\text{CuCl}_2$  care se evaporă.

5. Un aliaj de Cu și Ag cu masa de 6,54 g se încălzește cu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrat în exces. Gazul rezultat, amestecat cu un exces de oxigen, se trece peste platină încălzită la  $450^\circ\text{C}$ . Ceea ce rezultă se trimite într-o soluție de amoniac. Această soluție este apoi evaporată lent, și rezultă 7,79 g substanță solidă. Se cere : a) compoziția procentuală a aliajului ; b) cantitatea de oxigen consumată ; c) volumul gazului (c.n.) degajat când 1 g de aliaj este atacat cu  $\text{HNO}_3$  în exces.

Probă de selecție pentru O.I.Ch. 1973



a) Aliajul conține  $x$  at-g de Cu și  $y$  at-g de Ag :

$$64x + 108y = 6,54 \quad (1)$$

Din reacția aliajului cu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrat se obțin  $\left(x + \frac{y}{2}\right)$  moli  $\text{SO}_2$  care duc la  $\left(x + \frac{y}{2}\right)$  moli  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Deci :

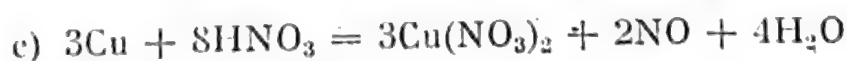
$$\left(x + \frac{y}{2}\right) 132 = 7,79 \text{ g} \quad (2)$$

$$x = 40,837 \cdot 10^{-3} ; \quad y = 36,355 \cdot 10^{-3}.$$

Aliajul conține :

$$\text{Cu}\% = \frac{64x}{6,54} \cdot 100 = 39,96 ; \quad \text{Ag}\% = \frac{108 \cdot y}{6,54} \cdot 100 = 60,03 ;$$

b) În reacția (III) se folosește  $\frac{1}{2}\left(x + \frac{y}{2}\right) \cdot 32 = 0,944 \text{ g O}_2$ .

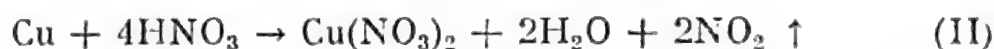
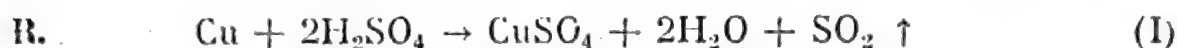


Din 6,54 g aliaj ar rezulta  $\left(\frac{2}{3}x + \frac{y}{3}\right) \cdot 22,4 \text{ l NO}$  ; din 1 g aliaj se vor obține :  $22,4 \cdot \frac{2x + y}{3 \cdot 6,54} = 0,1347 \text{ l NO}$ .



7. 3,2 g de cupru metalic au fost tratate la cald cu o anumită cantitate de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  96%. Metalul rămas a fost apoi tratat cu o anumită cantitate de  $\text{HNO}_3$  85%. După aceste operații mai rămân nedizolvate 1,28 g de metal. Gazele obținute în primul și al doilea experiment au fost amestecate și răcite sub  $15^\circ\text{C}$ . Se produc astfel  $896 \text{ cm}^3$  de amestec gazos, calculat pentru condiții normale. Care poate fi volumul ocupat de gaz dacă aceeași cantitate de cupru (3,2 g) a fost tratată cu aceleași cantități de acizi, diluate însă de 10 ori cu apă? (Reacțiile vor fi privite ca procese ce decurg complet).

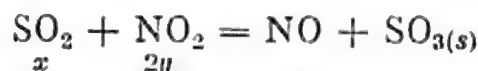
U.R.S.S. 1979



Cu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  au reacționat  $x$  at-g Cu, iar cu  $\text{HNO}_3$  au reacționat  $y$  at-g; în total s-au dizolvat:

$$x + y = \frac{3,2 - 1,28}{64} = 0,03 \text{ at-g Cu} \quad (1)$$

La amestecarea gazelor are loc reacția:



cu depunerea  $\text{SO}_3$ , care sub  $15^\circ\text{C}$  este solid.

Se pot discuta următoarele posibilități: a)  $\text{SO}_2$  în excels: ( $x > 2y$ ); b)  $\text{SO}_2$  și  $\text{NO}_2$  în raport stoichiometric ( $x = 2y$ ); c)  $\text{NO}_2$  în excels ( $x < 2y$ ):

Reacția:	$\text{SO}_2$	+	$\text{NO}_2$	=	$\text{NO}$	+	$\text{SO}_{3(s)}$
Inițial (moli):	$x$		$2y$		0		0
Final (moli): a)	$x - 2y$		0		$2y$		—
b)	0		0		$2y$		—
c)	0		$2y - x$		$x$		—

Total amestec gazos (moli):

$$\text{a) } \text{SO}_2 + \text{NO} : x = \frac{0,896}{22,4} = 0,04$$

$$\text{b) } \text{NO} : x = 2y = 0,04$$

$$\text{c) } \text{NO}_2 + \text{NO} : 2y = 0,04$$

Cum din relația (1) este evident că  $0 < x < 0,03$  și  $0 < y < 0,03$ , singura situație acceptabilă este c):  $\text{NO}_2$  în excels. Rezultă  $2y = 0,04$  ( $y = 0,02$ ;  $x = 0,01$ ).

În reacțiile (I) și (II) s-a utilizat 0,02 moli  $H_2SO_4$  și respectiv 0,04 moli  $HNO_3$ . După diluare de 10 ori,  $H_2SO_4$  nu mai dizolvă cuprul, iar  $HNO_3$  reacționează conform ecuației :



Din reacția a 0,04 moli  $HNO_3$  cu cuprul (în exces), se degajă conform reacției (IV) 0,01 moli NO (0,224 l).

7.  $m_1 = 5,84$  g de sare necunoscută a unui acid oxigenat, a fost redasă cu o soluție de anhidridă sulfuroasă. Se obțin  $m_2 = 2,87$  g compus  $Ag_xB_y$ , ce conține  $q = 75,26\%$  Ag. Determinați formula sării inițiale.

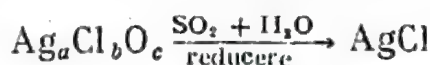
R. Pentru compusul  $Ag_xB_y$  se poate scrie :

$$\frac{E_{Ag}}{E_B} = \frac{q}{100 - q}; \quad E_B = \frac{108(100 - q)}{q} \approx 35,5$$

B este clorul, iar  $Ag_xB$  este  $AgCl$ .

Datorită caracterului său reducător,  $SO_2$  are tendința de a extrage oxigenul din molecula altor substanțe.

Sarea inițială are deci formula  $Ag_aCl_bO_c$  :



și conține :  $m_1 - m_2 = 0,96$  g oxigen,  $m_2 \cdot \frac{q}{100} \approx 2,16$  g Ag și  $m_2 \cdot \frac{100 - q}{q} \approx 0,71$  g Cl. Rezultă relațiile :

$$\frac{108a}{2,16} = \frac{35,5b}{0,71} = \frac{16c}{0,96}$$

Pentru  $a = 1$  se obține  $b = 1$ ,  $c = 3$ . Formula sării necunoscute este  $AgClO_3$  (cloratul de argint).

8. 11,74 g amestec de  $AgNO_3$  și de cristalohidrat de  $Cu(NO_3)_2$  cu număr de molecule de apă necunoscut se dizolvă în apă și se adaugă 5 g pilitură de fier. Precipitatul separat din soluție, spălat cu apă și uscat în aer, cântărește 7,56 g. Să se determine compoziția cristalohidratului dacă se cunoaște că la calcinarea unei cantități egale de amestec rezultă 4,84 g reziduu, pentru a cărui dizolvare sînt necesari 45,45  $cm^3$  soluție 10,08% de  $HNO_3$  ( $\rho = 1,10$  g/ $cm^3$ ).

Olimpiadă U.R.S.S.

R. Amestecul conține  $x$  moli hidrat  $Cu(NO_3)_2 \cdot nH_2O$  și  $y$  moli  $AgNO_3$  :

$$(188 + 18n) \cdot x + 170 \cdot y = 11,74 \quad (1)$$

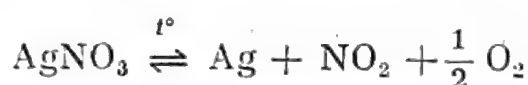
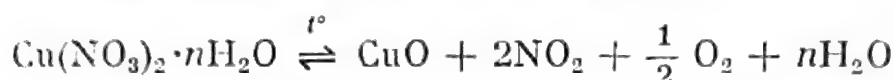
În prezența fierului metalic au loc procesele :



$$\frac{E_{\text{Fe}}}{E_{\text{Cu}}} = \frac{m_1}{64x}; \quad \frac{28}{108} = \frac{m_2}{108y}$$

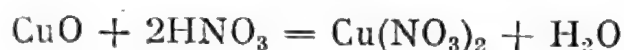
( $x$  moli  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  conțin  $x$  at-g Cu). Se consumă  $m_1 + m_2 = 28(2x + y)$  g Fe. Reziduul metalic depus conține  $5 - 28(2x + y)$  g Fe (excesul),  $64x$  g Cu și  $108y$  g Ag :

$$5 - 28(2x + y) + 64x + 108y = 7,56 \quad (2)$$



Reziduul rămas conține  $x$  moli CuO și  $y$  moli Ag :

$$80x + 108y = 4,84 \quad (3)$$



Pentru dizolvarea reziduului se folosește :

$$2x + \frac{4}{3}y = \frac{45,45 \cdot 1,1 \cdot \frac{10,08}{100}}{63} \approx 0,08 \text{ moli } \text{HNO}_3. \quad (4)$$

Se poate arăta că sistemul de 4 ecuații (1), (2), (3), (4), cu trei necunoscute ( $x$ ,  $y$ ,  $n$ ) este compatibil determinat (vezi problema 12.—8), având soluțiile  $x = 0,02$ ;  $y = 0,03$ ;  $n = 8$ .

Formula hidratului este  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

9. 1,75 g dintr-un element X reacționează cu 1,5 g element Y, numărul total al particulelor care au reacționat fiind  $46,875 \cdot 10^{21}$ . Elementul X se poate combina cu un volum oarecare de oxigen, obținându-se un volum egal de oxid gazos, în timp ce masa se dublează. Să se determine masele atomice ale elementelor X și Y și formula compusului lor. Numărul lui Avogadro este  $6 \cdot 10^{23}$ .

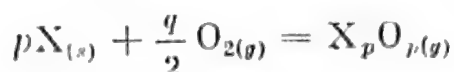
R. S. România 1974

R. Fie  $A_X$  și  $A_Y$  masa atomică a elementului X, respectiv Y, 1,75 g de X reprezintă  $\frac{1,75}{A_X}$  at-g, iar 1,5 g de Y reprezintă  $\frac{1,5}{A_Y}$  at-g. Conform legii lui Avogadro numărul particulelor care au reacționat este :

$$\mathcal{N} \left( \frac{1,75}{A_X} + \frac{1,5}{A_Y} \right) = 46,875 \cdot 10^{21} \quad (1)$$



Arderea elementului X în oxigen se scrie :



Rezultă :

$$\frac{q}{2} = 1, \quad q = 2 \quad (2)$$

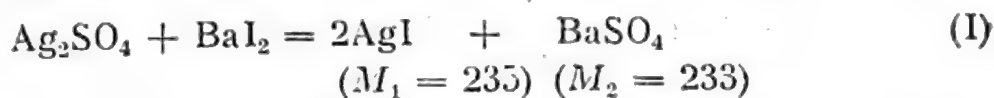
$$p \cdot A_X = 32 \cdot \frac{q}{2} \quad (3)$$

De unde  $A_X = \frac{32}{p}$ . Singura valoare naturală pe care o poate lua  $p$  astfel încît X să aparțină sistemului periodic este  $p = 1$ ,  $A_X = 32$ ,  $X = S$  (evident  $A_X \neq 16$ ,  $X = \text{oxigen}$  este imposibil). Din (1) se obține :  $A_Y = 64$  ( $Y = \text{Cu}$ ). Compusul elementelor X și Y este  $\text{CuS}$ .

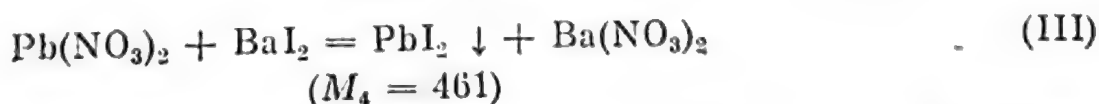
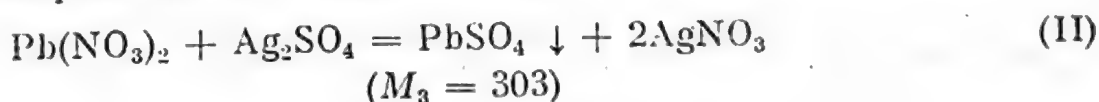
10. La  $100 \text{ cm}^3$  soluție de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  s-a adăugat  $100 \text{ cm}^3$  soluție de  $\text{BaI}_2$  și s-a format un precipitat de  $21,09 \text{ g}$ . Precipitatul se filtrează și în filtrat se adaugă  $120 \text{ cm}^3$  soluție  $0,1M$  de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . În urma interacțiunii acestor substanțe rezultă  $4,61 \text{ g}$  precipitat. Să se determine concentrația molară a soluțiilor inițiale.

U.R.S.S. 1972

R. Dacă  $c_1$ , respectiv  $c_2$  sînt concentrațiile molare ale soluțiilor de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , respectiv  $\text{BaI}_2$ , rezultă că  $100 \text{ cm}^3$  din aceste soluții conțin  $\frac{100}{1000} \cdot c_1 = 0,1 \cdot c_1$  moli  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , respectiv  $0,1 \cdot c_2$  moli  $\text{BaI}_2$ . Ambele substanțe care se obțin din reacția :



sînt insolubile și prin urmare precipitatul care se obține la amestecarea soluțiilor inițiale este format din  $\text{AgI} + \text{BaSO}_4$ . Pe de altă parte, oricare din soluțiile de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  sau  $\text{BaI}_2$  ar fi în exces, excesul rămas ar forma precipitat cu  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  :



a)  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  în exces față de  $\text{BaI}_2$  ( $c_1 > c_2$ ). Din cei  $0,1 \cdot c_1$  moli  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  numai  $0,1 \cdot c_2$  se consumă în reacția cu  $\text{BaI}_2$ , cu formarea a :

$$0,1 \cdot c_2 (2M_1 + M_2) = 21,09 \text{ g precipitat AgI} + \text{BaSO}_4 \quad (1)$$

Excesul de  $0,1(c_1 - c_2)$  moli formează :

$$0,1 \cdot (c_1 - c_2) M_3 = 4,61 \text{ g precipitat de PbSO}_4 \quad (2)$$

Din (1) și (2) rezultă  $c_1 = 0,452$  moli/l;  $c_2 = 0,3$  moli/l

b)  $BaI_2$  în exces față de  $Ag_2SO_4$  ( $c_2 > c_1$ ). Se depun în acest caz :

$$0,1 \cdot c_1 \cdot (2M_1 + M_2) = 21,09 \text{ g precipitat de } AgI + BaSO_4 \quad (3)$$

iar din exces :

$$0,1 \cdot (c_1 - c_2) M_4 = 4,61 \text{ g precipitat } PbSO_4 \quad (4)$$

Rezultă  $c_1 = 0,3$  moli/l și  $c_2 = 0,4$  moli/l

Pentru a se putea determina cele două concentrații, trebuie ca  $Pb(NO_3)_2$  să fie în cantitate echivalentă :

$$0,1 \cdot (c_1 - c_2) = 0,1 \cdot \frac{120}{1000} = 0,012$$

sau în exces :

$$0,1 \cdot (c_1 - c_2) < 0,012$$

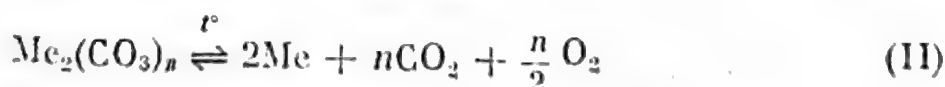
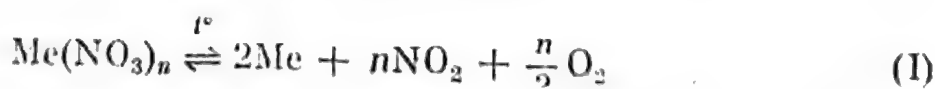
pentru a nu rămâne substanță neprecipitată ( $BaI_2$  în cazul a) și  $Ag_2SO_4$  în cazul b). Se observă ușor că sistemele (1), (2), (3) și (1'), (2'), (3') sînt incompatibile. Condiția (4) este respectată doar de sistemul (1), (2). Concentrațiile soluțiilor inițiale au fost deci  $c_1 = 0,3$  moli/l  $Ag_2SO_4$  și  $c_2 = 0,4$  moli/l  $BaI_2$ .

11. Prin încălzirea a 10,62 g amestec de azotat și carbonat al unui metal din grupa I a sistemului periodice se produce descompunerea sărurilor pînă la metal și se degajă 1,680 l (c.n.) de gaze. Amestecul gazos se barbotează într-o soluție de hidroxid alcalin, rămînînd în final 0,560 l (c.n.) de gaze neabsorbite. Determinați metalul și compoziția procentuală a amestecului.

R. P. Bulgaria 1973

R. Este evident că metalul face parte din grupa I secundară, azotații alcalini dînd la încălzire azotații respectivi. Deoarece  $Cu(NO_3)_2$  și  $CuCO_3$  se descompun cu formare de  $CuO$ , rezultă că metalul poate fi  $Ag(I)$  sau  $Au(III)$ . Amestecul de săruri conține  $x$  moli azotat  $Me(NO_3)_n$  (masă moleculară  $M_1$ ) și  $y$  moli carbonat  $Me_2(CO_3)_n$  (masă moleculară  $M_2$ ), unde  $n$  este valența metalului :

$$M_1 x + M_2 y = 10,62 \quad (1)$$



$$V_{\text{gaze}} = 22,4 \left[ \left( n + \frac{n}{2} \right) x + \left( n + \frac{n}{2} \right) y \right] = 22,4 \cdot \frac{3}{2} n(x + y) = 1,68 \text{ l} \quad (2)$$

NaOH absoarbe  $\text{CO}_2$  și  $\text{NO}_2$ . Nu se absoarbe oxigenul :

$$V_{\text{O}_2} = 22,4 \cdot \frac{n}{2} \cdot (x + y) = 0,56 \text{ l} \quad (3)$$

Se observă că ecuațiile (2) și (3) sînt identice :  $n(x + y) = 0,05$ . Există două posibilități de răspuns :

a) metalul este Ag ( $n = 1$ )

$$\begin{cases} 170x + 276y = 10,62 \\ x + y = 0,05 \end{cases} \quad x = 0,03 ; \quad y = 0,02$$

$$\text{AgNO}_3 \% = \frac{170x}{10,62} \cdot 100 = 48,02 ; \quad \text{Ag}_2\text{CO}_3 \% = \frac{276y}{10,62} \cdot 100 = 51,97$$

b) metalul este Au ( $n = 3$ )

$$\begin{cases} 259x + 454y = 10,62 \\ 3(x + y) = 0,05 \end{cases} \quad x \approx -0,015 ; \quad y \approx 0,032, \text{ imposibil.}$$

Amestecul a fost deci format din  $\text{AgNO}_3$  și  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ .

12. Un nisip aurifer conține  $k$  procente de aur curat. După fiecare spălare se elimină  $p$  procente impurități și se pierde  $q$  procente de aur care se găsește în nisip. Cîte spălări trebuie făcute nisipului pentru ca numărul procentelor de aur pur în nisipul aurifer spălat să nu fie mai mic ca  $r$  ?

R. Inițial sînt  $m$  kg nisip ce conține  $m(1 - k)$  kg impurități și  $mk$  kg aur pur. La prima spălare se elimină  $m(1 - k)p$  kg impurități și se pierde  $mkq$  kg de aur. Mai rămîn :  $mk - mkq = mk(1 - q)$  kg, cu  $m(1 - q) - m(1 - k)p = m(1 - k)(1 - p)$  kg impurități. Procesul decurge conform schemei din tabelul 9.

Tabelul 9

Numărul spălării	Aur pierdut	Aur rămas	Impurități eliminate	Impurități rămase
1	$mkq$	$mk(1 - q)$	$m(1 - k)p$	$m(1 - k)(1 - p)$
2	$mk(1 - q)q$	$mk(1 - q)^2$	$m(1 - k)(1 - p)p$	$m(1 - k)(1 - p)^2$
3	$mk(1 - q)^2q$	$mk(1 - q)^3$	$m(1 - k)(1 - p)^2p$	$m(1 - k)(1 - p)^3$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$n$	$mk(1 - q)^{n-1}q$	$mk(1 - q)^n$	$m(1 - k)(1 - p)^{n-1}p$	$m(1 - k)(1 - p)^n$

Cantitatea totală de nisip rămas (Au + impurități) este :  $m[(1 - k)(1 - p)^n + k(1 - q)^n]$  kg. Conținutul de aur al nisipului purificat trebuie să verifice condiția :

$$\text{Au} \% = \frac{k(1 - q)^n}{k(1 - q)^n + (1 - k)(1 - p)^n} \geq r$$



De unde :

$$n \geq \frac{\lg \frac{r(1-k)}{k(1-r)}}{\lg \frac{1-q}{1-p}}$$

(evident  $p \gg k$ , altfel spălarea ar fi nerentabilă). În cele de mai sus s-a lucrat pentru simplitate cu  $p, q, r, k < 1$ . Exprimind în procente se obține :

$$n \geq \frac{\lg \frac{r(100-k)}{k(100-r)}}{\lg \frac{100-q}{100-p}}$$

13. Un aliaj (amestec) topit de aur și cupru conține  $q_1 = 75\%$  Au. Prin răcirea aliajului se separă  $q_2 = 65,80\%$  din aurul aliajului. Partea rămasă din aliajul inițial constituie un eutectic. Determinați formula compusului intermetalic ce corespunde eutecticului.

R. Eutecticul este aliajul (amestecul) cu temperatura de topire cea mai scăzută. În  $m$  grame din aliajul inițial sînt  $m \cdot \frac{q_1}{100}$  grame de aur și  $m \cdot \frac{100-q_1}{100}$  grame de cupru. Cantitatea de aur ce se separă este  $m \cdot \frac{q_1}{100} \cdot \frac{q_2}{100}$ . Eutecticul va fi format prin urmare din întreaga cantitate de cupru aflată în aliajul inițial,  $m \cdot \frac{100-q_1}{100}$  grame, și din cantitatea de aur nedepusă:  $m \cdot \frac{q_1}{100} - m \cdot \frac{q_1}{100} \cdot \frac{q_2}{100} = m \cdot \frac{q_1}{100} \cdot \frac{100-q_2}{100}$  grame.

Fie  $\text{Cu}_x\text{Au}_y$  formula compusului. Rezultă, folosind schema obișnuită,

$$\frac{64x}{m(100-q_1) \cdot 10^{-2}} = \frac{197y}{mq_1(100-q_2) \cdot 10^{-4}}$$

De unde :

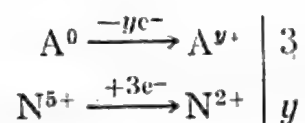
$$x = \frac{197}{64} \cdot \frac{100}{q_1} \cdot \frac{100-q_2}{100-q_1} \cdot y \approx 3y.$$

Deci formula eutecticului este  $\text{Cu}_3\text{Au}$ .

14. La calcinarea a 6,07 g substanță necunoscută  $\text{A}_x\text{B}_y$  se degajă un gaz sufocant B. Rămîn 3,94 g reziduu A ce nu se dizolvă în acizi sau baze, ci numai într-un anumit amestec de acizi cînd se degajă

0.448 l de gaz C, care se colorează imediat în contact cu aerul. Determinați prin calcul substanțele  $A_xB_y$  și C și scrieți ecuațiile reacțiilor.

R. Reziduul A este un metal nobil; amestecul acid ce-l poate dizolva este deci apa regală  $HNO_3 \cdot 3HCl$ . Gazul C este NO care în aer dă  $NO_2$  roșu-brun. Fie  $M_A$ , respectiv  $M_B$ , masele atomice ale elementelor A și B,  $y$  și  $x$  fiind valențele lor. Ecuația dizolvării metalului A în apă regală este:



$$\begin{array}{cc} A(g) & NO(l) \\ \left| \begin{array}{cc} 3M_A & 22,4y \\ 3,94 & 0,448 \end{array} \right| = 0; & M_A = 65,66 \cdot y \end{array}$$

Pentru  $y = 3$  se obține  $M_A = 196,9$ , deci A este aurul. Substanța  $A_xB_y$  conține 3,94 g Au și 2,13 g B. Se scrie legea echivalențelor:

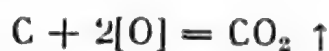
$$\frac{E_{Au}}{E_B} = \frac{3,97}{2,13}; \quad E_B = 35,49 \quad (B = Cl, x = 1)$$

## 20. Fierul și compușii săi

1. La ce cantitate de fontă cu un conținut de 3% carbon trebuie să se adauge 2 tone amestec de minereu de fier și fier vechi cu 20% oxigen într-un cuptor Martin, pentru a obține oțel cu un conținut de 1% C? În cursul procesului se consideră că prin oxidarea carbonului se formează numai dioxid de carbon.

R. P. Ungară 1970

R. La 2 tone amestec de minereu de fier și fier vechi (cu  $2 \cdot \frac{20}{100} = 0,4$  tone oxigen) trebuie să se adauge  $m$  tone fontă (cu  $\frac{3}{100} m$  tone carbon). În cursul procesului de elaborare a oțelului, carbonul din fontă reduce combinațiile oxigenate ale fierului din minereul de fier și din fierul vechi :



În reacția cu cele 0,4 tone oxigen se consumă numai  $0,4 \cdot \frac{12}{32} = 0,15$  tone carbon și se degajă 0,55 tone  $CO_2$ . Rămân deci încă  $\left(\frac{3}{100} m - 0,15\right)$  tone C nereacționat, care se va regăsi în oțel. Masa totală a oțelului este :  $2 \text{ t (minereu + fier vechi)} + m \text{ t (fontă)} - 0,55 \text{ t (masa } CO_2) = m + 1,45$ . Oțelul conține :

$$C\% = \frac{\frac{3}{100} m - 0,15}{m + 1,45} \cdot 100 = 1 ; m = 8,225 \text{ t.}$$

2. O placă de fier cu masa cunoscută se introduce într-o soluție de  $CuSO_4$ . După un anumit timp se scoate placa din soluție, se spală cu apă, se usucă și se cântărește. Se constată că masa plăcii a crescut cu 0,5 g. Ce cantitate de cupru s-a depus și câți atomi de cupru conține această cantitate ?

R. P. Ungară 1970



R.  $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$ . Fie  $x$  masa de Fe ce trece în soluție și  $y$  masa de Cu depusă :

$$y - x = 0,5 \quad (1)$$

Conform reacției de mai sus rezultă egalitatea :

$$\frac{x}{y} = \frac{64}{56} \quad (2)$$

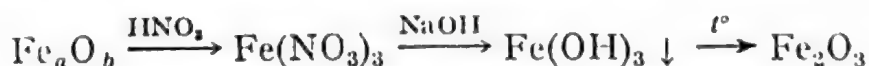
Din (1) și (2) rezultă  $y = 4$  ;  $x = 3,5$ . În 4 g  $\text{Cu} \left( \frac{4}{64} \text{ at-g} \right)$  sînt  $\frac{4}{64} N = \frac{4}{64} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} = 3,7643 \cdot 10^{22}$  atomi.

3. 9 g amestec de Zn și un oxid al fierului se împarte în două părți egale. Prima parte se dizolvă în  $\text{HNO}_3$ , din reacție eliberîndu-se NO. Soluția obținută se tratează cu NaOH în exces. Precipitatul format se filtrează și se încălzește la temperatură ridicată obținîndu-se o substanță cu masa de 3,17 g. A doua parte din amestec se tratează cu o soluție de HCl, rezultînd 0,56 l  $\text{H}_2$ . Determinați compoziția amestecului și scrieți ecuațiile proceselor descrise.

R. P. Bulgaria 1973

R. Fierul formează oxizii  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  și  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , cu formula generală  $\text{Fe}_a\text{O}_b$  și masa moleculară  $M$ . Amestecul inițial conține  $x$  at-g de Zn și  $y$  moli de  $\text{Fe}_a\text{O}_b$  :

$$65,5x + My = 9 \quad (1)$$



( $\text{HNO}_3$  concentrat are caracter oxidant, ducînd la transformarea  $\text{Fe}^{2+}$  în  $\text{Fe}^{3+}$ . Chiar dacă  $\text{HNO}_3$  ar fi diluat, din reacție obținîndu-se  $\text{Fe(NO}_3)_2$  din  $\text{FeO}$  sau un amestec de  $\text{Fe(NO}_3)_2$  și  $\text{Fe(NO}_3)_3$  din  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , la calcinarea în aer a hidroxizilor rezultă numai  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). În 3,17 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sînt 2,219 g Fe.



$$V_{\text{H}_2} = 22,4 \cdot \frac{x}{2} = 0,56 \quad (x = 0,05) \quad (2)$$

Într-o jumătate de amestec sînt deci  $4,5 - 65,5 = 2,8625$  g oxid, ce conțin  $2,8625 - 2,219 = 0,6435$  g oxigen.

$$\frac{E_{\text{Fe}}}{8} = \frac{2,219}{0,6435} ;$$

$E_{\text{Fe}} = 27,58$ , ce corespunde aproximativ Fe(II). Formula oxidului este deci FeO, iar amestecul inițial conține :

$$\text{Zn}\% = \frac{65,5x}{9} \cdot 100 = 36,38 \text{ și restul FeO (63,62\%)}$$

4. Determinați configurația electronică a fierului în compusul chimic cu compoziția : 28% Fe, 24% S și 48% O.

R. Trebuie determinată formula substanței  $\text{Fe}_x\text{S}_y\text{O}_z$  din care rezultă apoi valența fierului :

$$\frac{56x}{28} = \frac{32y}{24} = \frac{16z}{48} ; \quad 6x = 4y = z$$

Formula cea mai simplă este  $\text{Fe}_2\text{S}_3\text{O}_{12}$  sau  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .

$\text{Fe}^{3+}$  are structura electronică :  $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^5$ .

5. 100 g amestec de FeO și  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se reduce cu  $\text{H}_2$  la Fe și se obțin 29 g apă. a) care este volumul de  $\text{H}_2$  consumat în timpul reducerii (la  $p = 720$  mm Hg și  $t = 17^\circ\text{C}$ ) ? ; b) care este compoziția procentuală a amestecului de oxizi ? c) reducerea s-a efectuat în vase închise la  $700^\circ\text{C}$ . Calculați volumul minim de  $\text{H}_2$  în condiții normale care trebuie utilizat, știind că la această temperatură echilibrul între Fe și FeO se stabilește pentru un raport de presiuni parțiale ale vaporilor de apă și  $\text{H}_2$  egal cu 0,48.

Probă de selecție pentru O.I.Ch. 1973

R. a) în 29 g  $\text{H}_2\text{O}$  sînt  $n = \frac{29}{18}$  moli  $\text{H}_2$ .  $V = \frac{nRT}{p} = 40,492$  l  $\text{H}_2$ .

b) amestecul conține  $x$  moli FeO și  $y$  moli  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  :

$$72x + 252y = 100 \quad (1)$$



La reducere se formează :

$$18(x + 4y) = 29 \text{ g de apă} \quad (2)$$

Din (1) și (2) rezultă  $x = 0,4683$ ,  $y = 0,2857$ .

$$\text{FeO}\% = \frac{72x}{100} \cdot 100 = 33,71 ; \quad \text{Fe}_3\text{O}_4\% = 232y = 66,28.$$

c) trebuie să se introducă inițial  $n'$  moli  $H_2$ , din care  $n = \frac{29}{18}$  moli se consumă la reducere. Frațiile molare ale amestecului final ( $H_2 + H_2O$ ) sînt :

$$x_{H_2} = \frac{n' - \frac{29}{18}}{n' - \frac{29}{18} + \frac{29}{18}} = \frac{n' - \frac{29}{18}}{n'}; \quad x_{H_2O} = \frac{\frac{29}{18}}{n'}$$

deci presiunile parțiale sînt :

$$p_{H_2} = x_{H_2} \cdot P = \frac{n' - \frac{29}{18}}{n'} P; \quad p_{H_2O} = \frac{\frac{29}{18}}{n'} P$$

( $P$  fiind presiunea totală).

$$\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} = \frac{\left(\frac{\frac{29}{18}}{n'}\right) P}{\left(\frac{n' - \frac{29}{18}}{n'}\right) P} = \frac{29}{18n' - 29} = 0,48; \quad n' = \frac{29}{18} \cdot \frac{1,48}{0,48}$$

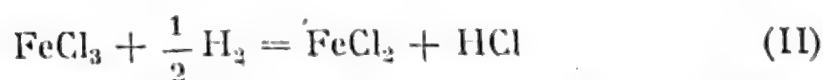
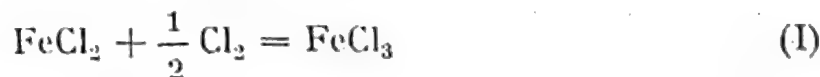
Volumul de  $H_2$  necesar este :  $22,4 \cdot \frac{29}{18} \cdot \frac{1,48}{0,48} = 111,274$  l.

6. Prin oxidarea cu clor gazos a unui amestec de  $FeCl_2$  și  $FeCl_3$ , masa amestecului crește cu  $q\%$ . Prin reducerea aceluiași amestec cu  $H_2$ , care reduce fierul trivalent la fier divalent, în absența aerului, masa amestecului scade cu  $q\%$ . Să se determine valoarea lui  $q$  și să se calculeze compoziția % moli a amestecului.

Olimpiadă 1978

R. 100 g amestec conține  $x$  moli  $FeCl_2$  și  $y$  moli  $FeCl_3$  :

$$127x + 162,5y = 100 \quad (1)$$



Creșterea masei amestecului se datorește, conform reacției (I), masei clorului cu care reacționează  $FeCl_2$  :

$$71 \cdot \frac{x}{2} = q \quad (2)$$

Prin reacția (II) se pierde câte un atom de clor din fiecare moleculă de  $FeCl_3$  :

$$35,5y = q \quad (3)$$



Soluțiile sistemului (1), (2) și (3) sînt :

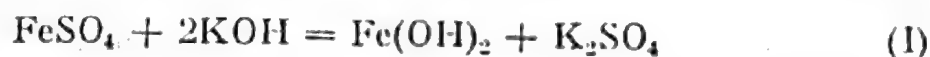
$$x = y = \frac{100}{289,5} = 0,345 ; \quad q = 12,26 \% .$$

$$\text{FeCl}_2 \% = \text{FeCl}_3 \% = \frac{x}{x + y} \cdot 100 = 50(\% \text{ moli}).$$

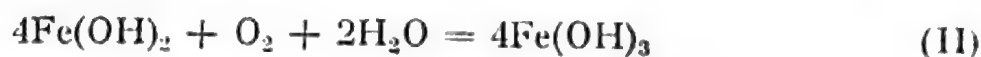
7. Într-un vas de 10 l umplut cu aer s-au introdus două pungi de polietilenă, conținînd 2 l soluție 2,89 % calaican  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $\rho = 1,05 \text{ g/cm}^3$ ) și respectiv 3 l soluție 0,4 M de KOH. Vasul s-a închis ermetic și s-a început o evaporare îndelungată, intensivă. Pungile s-au rupt și lichidele s-au amestecat. Ce presiune există în vas la sfîrșitul experienței ? Care este compoziția molară a precipitatului obținut ? (Presiunea de vapori a apei, volumul învelișului pungilor și schimbarea de volum a lichidului în cursul reacției se neglijează).

Olimpiadă U.R.S.S.

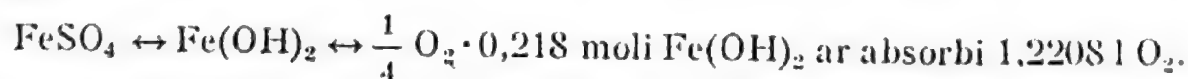
R. Volumul de aer rămas în vas după introducerea pungilor este :  $10 - 2 - 3 = 5 \text{ l}$ , din care 1 l este oxigen, restul azot. În soluția de calaican sînt  $2000 \cdot 1,05 \cdot \frac{2,89}{100} = 60,69 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (0,17 moli) ce cuprind 0,218 moli sare anhidră  $\text{FeSO}_4$ . În soluția de KOH sînt 1,2 moli KOH.



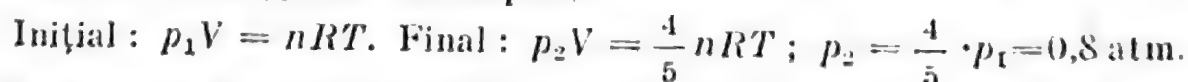
La cald, în prezența aerului,  $\text{Fe(OH)}_2$  trece în  $\text{Fe(OH)}_3$  după ecuația :



Deoarece KOH este în exces, întreaga cantitate de  $\text{FeSO}_4$  va fi precipitată.



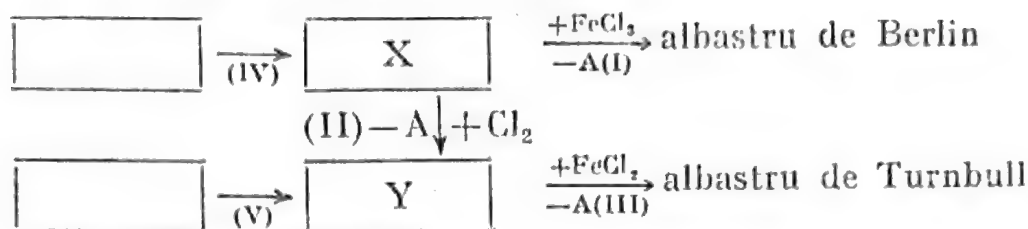
Prin urmare se consumă tot oxigenul din vas, (rămîne  $\text{N}_2$ ) iar oxidarea  $\text{Fe(OH)}_2$  la  $\text{Fe(OH)}_3$  este incompletă.



1 l  $\text{O}_2$  ar oxida doar 0,1785 moli  $\text{Fe(OH)}_2$ . Precipitatul este deci format din 0,1785 moli  $\text{Fe(OH)}_2$  și  $0,2180 - 0,1785 = 0,0395$  moli  $\text{Fe(OH)}_3$ .

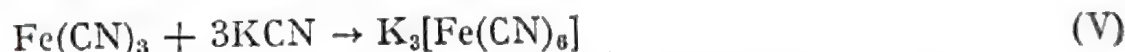
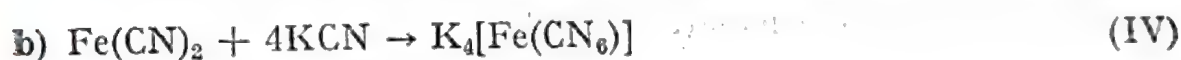
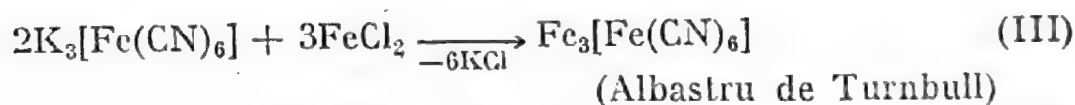
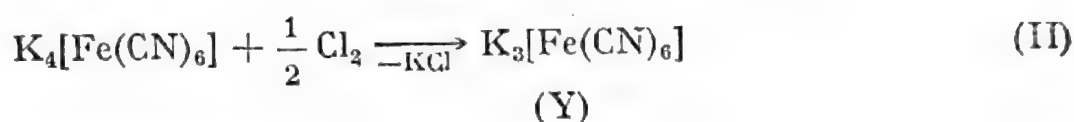
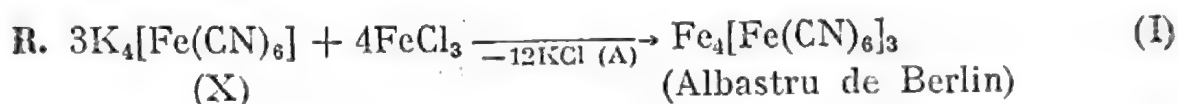
Cum  $\frac{0,1785}{0,0395} \cong 4,5 = \frac{9}{2}$ , rezultă că precipitatul are următoarea compoziție molară :  $2\text{Fe(OH)}_2 \cdot 9\text{Fe(OH)}_3$ .

8. Se dă următoarea schemă-program :

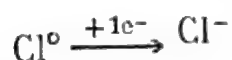
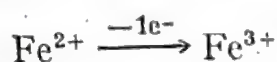


a) Să se reprezinte prin ecuații chimice procesele (I), (II), (III) ale schemei, indicându-se care sînt compușii X, Y și A ; b) să se propună pentru procesele (IV) și (V) cîte o posibilitate de obținere a compușilor X și Y ; c) Cîți cm<sup>3</sup> de soluție 0,1 N a compusului X sînt necesari pentru obținerea a 100 cm<sup>3</sup> soluție 0,1 M de Y ?

Probă de selecție pentru O.I.Ch. 1972



c) analiza redox a reacției (II) este :



$Fe^{2+}$  din  $K_4[Fe(CN)_6]$  cedează un electron, deci  $E_{K_4[Fe(CN)_6]} = \frac{M}{1} = M$ .

Reacția  $X \rightarrow Y$  decurge mol la mol, deci vor fi necesari 100 cm<sup>3</sup> soluție 0,1 N (0,1 M) de  $K_4[Fe(CN)_6]$ .

9. Ce agenți oxidanți pot transforma ionul feros în ion feric ? Discutați procesele redox pentru fiecare agent oxidant și stabiliți coeficienții pe baza variației numărului de oxidare.

Probă de selecție pentru O.I.Ch. 1972

R. Oxigenul, halogenii,  $SO_3$ ,  $HNO_3$  și  $HNO_2$  ;  $H_2O_2$  și  $H_2PtCl_6$  în mediu alcalin ;  $KMnO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$  (sau  $K_2CrO_4$ ) și  $NaClO_2$  în mediu acid ;  $Ag(I)$ ,  $Hg(II)$ ,  $Ce(IV)$ ,  $H_2SeO_3$ . Vezi [8], p. 473 ș.u.

## 21. Alte metale tranziționale

1. La dizolvarea a 1,51 g dintr-un metal mai electropozitiv decât hidrogenul în  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluat, se eliberează 0,48 l gaz, măsurat la  $20^\circ\text{C}$  și 1 atm. Care este metalul și câte grame de sare anhidră se obțin?

R. P. Ungară 1970

R. Din reacție se degajă  $m_{\text{H}_2} = \frac{pVM}{RT} = 0,04 \text{ g H}_2$ .

$\frac{E_{\text{Me}}}{1} = \frac{1,31}{0,04}$ ,  $E_{\text{Me}} = 35,75$  ce corespunde Zn ( $A = 65,5$ ).

Din reacție se obțin  $1,31 \cdot \frac{161,5}{65,5} = 3,23 \text{ g ZnSO}_4$ .

2. Un volum de soluție 20% de HCl ( $\rho = 1,1 \text{ g/cm}^3$ ) se diluează cu 5 volume de apă. Se cere: a) concentrația molară, normală și procentuală a soluției obținute; b) 400  $\text{cm}^3$  soluție diluată reacționează cu 13 g metal. Determinați metalul.

Olimpiadă 1977

R. În 1  $\text{cm}^3$  soluție 20% sînt  $1 \cdot 1,1 \cdot \frac{20}{100} \text{ g HCl}$ . Prin diluare volumul soluției devine aproximativ 6  $\text{cm}^3$  ( $\approx 6 \text{ g}$ ), soluția fiind suficient de diluată ca să ne permită să-i considerăm densitatea  $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$ :

$$c_p = \frac{1,1 \cdot \frac{20}{110}}{6} \cdot 100 = 3,66\% ; c_M = c_N = \frac{10 \rho c_p}{M} = \frac{10 \cdot 3,66 \cdot 1}{36,5} \approx 1$$

$$\text{b) } \frac{E_{\text{Me}}}{36,5} = \frac{13}{400 \cdot \frac{36,5}{1000}} ; E_{\text{Me}} = 32,5, \text{ ce corespunde Zn } (A = 65).$$

3. Propuneți 3–4 procedee cu ajutorul cărora se poate accelera reacția dintre zinc și acid sulfuric.

Olimpiadă U.R.S.S.

R. a) Creșterea temperaturii; b) mărirea suprafeței de contact dintre reactanți (divizarea zincului sub formă de pulbere, agitarea soluției); c) creșterea concentrației reactanților; d) adăugarea citorva



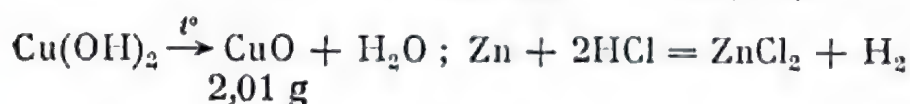
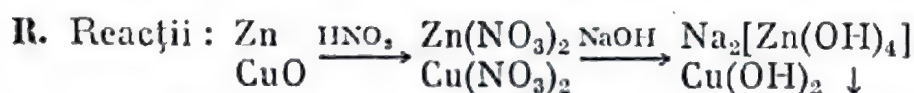
picături dintr-o soluție de sare a unui metal mai puțin activ decât zincul (Cu, Hg, Pb, Cd ș.a.). De exemplu, cuprul se depune pe zinc :



formînd o pilă galvanică Zn-Cu. Hidrogenul se va degaja pe Cu, iar Zn va trece mai repede în soluție.

4. 8,50 g amestec de Zn și CuO s-a împărțit în două părți egale. Una a fost prelucrată cu exces de  $\text{HNO}_3$  diluat. În soluția obținută s-a adăugat o soluție de NaOH, precipitatul format a fost filtrat, spălat cu o soluție de bază și apă, apoi calcinat, rezultînd 2,01 g reziduu. Jumătatea cealaltă a amestecului a fost tratată cu exces de HCl diluat și s-au degajat 0,56 l gaz (c.n.). Explicați rezultatul cantitativ al experienței și determinați compoziția procentuală a amestecului.

Olimpiadă U.R.S.S.<sup>1</sup>



Amestecul conține  $x$  at-g Zn și  $y$  moli CuO :

$$65,5x + 80y = 4,25 \quad (1)$$

Reziduu obținut la calcinare este CuO :

$$80y = 2,01 \quad (2)$$

$$V_{\text{H}_2} = 22,4x = 0,56 \text{ l} \quad (3)$$

Din (2) și (3) se obține  $y = 25,125 \cdot 10^{-3}$  și  $x = 25 \cdot 10^{-3}$ , care nu verifică (1). O explicație posibilă a incompatibilității sistemului (1), (2) și (3) ar fi prezența impurităților stabile, inactive (ecuația (1) nu mai este adevărată). Amestecul inițial ar fi format în acest caz din :

$$\text{CuO} \% = \frac{80y}{4,25} \cdot 100 = \frac{2,01}{4,25} \cdot 100 = 47,29 ; \text{Zn} \% = \frac{65,5x}{4,25} \cdot 100 = 38,52 ;$$

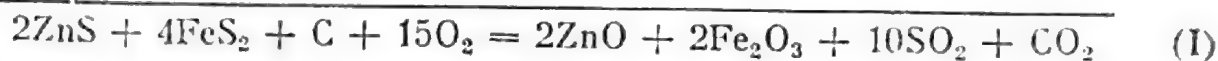
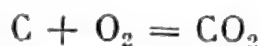
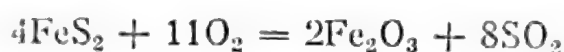
$$\text{Impurități \%} = \frac{(4,25 - 2,01 - 1,637)}{4,25} \cdot 100 = 14,17.$$

5. 1,9512 kg ZnS și 4,79928 kg  $\text{FeS}_2$  au fost amestecate cu carbon astfel încît să existe proporția atomică  $\text{Zn} : \text{Fe} : \text{C} = 2 : 4 : 1$  și arse într-un curent de aer. În produsele gazoase obținute s-a constatat că la un mol  $\text{SO}_2$  revin 0,5 moli  $\text{O}_2$ .

- indicați ecuația stoichiometrică a întregului proces ;
- calculați volumul de aer (c.n.) utilizat în acest proces.

R. P. Polonă 1978

R. a) În 1,9512 kg ZnS sînt  $\frac{1,9512}{97,5} = 20,012 \cdot 10^{-3}$  kmoli ZnS ( $\approx 20$  moli) ce conțin 20 at-g de Zn. În 4,7998 kg FeS<sub>2</sub> sînt  $\frac{4,7998}{120} = 39,994 \cdot 10^{-3}$  kmoli FeS<sub>2</sub> ( $\approx 40$  moli), ce conțin 40 at-g Fe. Pentru a exista raportul atomic Zn : Fe : C = 2 : 4 : 1, trebuie să se adauge peste sulfuri  $\frac{40}{4} = 10$  at-g C. Reacții:



b) În reacția globală (I) se consumă  $15 \cdot \frac{100}{20} \cdot 10 = 750$  moli aer, rezultînd  $10 \cdot 10 = 100$  moli SO<sub>2</sub> și 10 moli CO<sub>2</sub>. În proces se introduce  $x$  moli aer în exces. După ardere se formează un amestec gazos format din excesul de aer,  $(x - 750)$  moli, azotul din aerul consumat  $\left(\frac{80}{100} \cdot 750 = 600 \text{ moli}\right)$ , SO<sub>2</sub> și CO<sub>2</sub>. Rezultă raportul:

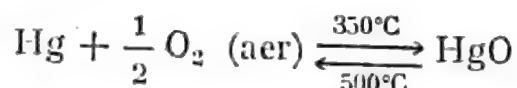
$$\frac{n_{\text{SO}_2}}{n_{\text{O}_2}} = \frac{100}{\frac{20}{100}(x - 750)} = \frac{1}{0,5}; \quad x = 1\,000 \text{ moli}$$

S-au introdus în proces 22,4 Nm<sup>3</sup> de aer.

6. Ce cantitate de oxigen și cum se poate obține, avînd la dispoziție 2 g mercur?

Olimpiadă U.R.S.S.

R. Prin încălzirea Hg în aer la 350°C se obține oxidul roșu de mercur, care la 500°C se descompune în elemente:



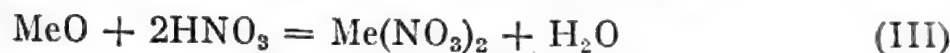
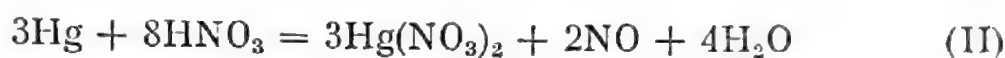
Se obțin astfel  $0,5 \cdot 10^{-2}$  moli O<sub>2</sub> (0,16 g).

7. Amestecul oxizilor a două elemente aflate în grupa a II-a a sistemului periodic s-a încălzit pînă la încetarea eliberării de gaz, apoi conținutul vasului s-a solubilizat într-un exces de HNO<sub>3</sub> diluat. S-au degajat 1,12 l gaz (c.n.). Soluția obținută nu colorează flacăra becului în nuanțe de roșu, iar prin acțiunea unui exces de soluție de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

se depun 5,8375 g precipitat insolubil în HCl diluat. Determinați conținutul procentual al amestecului de oxizi, dacă se cunoaște suplimentar că soluția nu impresionează o peliculă fotografică.

Olimpiadă U.R.S.S.

R. Grupa a 2-a a sistemului periodic cuprinde elementele: Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Zn, Cd și Hg. Dintre oxizii acestor elemente, numai HgO se descompune la încălzire cu degajare de oxigen; deci unul din componentele amestecului este HgO. Reacții:



Culoarea flăcării indică absența  $\text{Sr}^{2+}$  și a  $\text{Ca}^{2+}$ , care ar fi colorat-o în roșu-carmin, respectiv roșu-cărămiziu. Amestecul nu conține Ra, deoarece acesta, prin proprietățile sale radioactive, ar fi dus la înnegrirea peliculei fotografice. Dintre cationii rămași ( $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ) numai  $\text{Ba}^{2+}$  formează un sulfat insolubil în apă și HCl. Deci amestecul inițial conține  $x$  moli HgO și  $y$  moli BaO. Din reacțiile (I) și (II) se obțin:

$$22,4 \frac{2x}{3} = 1,12 \text{ l NO}; x = 0,075.$$

Din reacțiile (III) și (IV) ( $\text{Me} = \text{Ba}$ ) se obțin:  $y = \frac{5,8375}{233,5} = 0,025$ .

Amestecul de oxizi conține: 80,84% HgO și 19,15% BaO.

*Observație.* Amestecul mai poate fi format și din  $\text{Hg}_2\text{O}_2 + \text{BaO}$ .

8. Se dă un metal. Unul din oxizii metalului conține  $q_1 = 22,55\%$  oxigen, iar un altul conține  $q_2 = 50,48\%$  oxigen. Care este masa atomică a metalului?

Olimpiada Internațională de Chimie 1970

R. Formulele oxizilor metalului Me (cu masa atomică  $A$ ) sînt:  $\text{Me}_2\text{O}_x$  și respectiv  $\text{Me}_2\text{O}_y$  ( $x, y \in \mathbb{N}$ ). Valența față de oxigen este maxim 8:

$$1 \leq x, y \leq 8 \quad (1)$$

Se scrie legea echivalențelor pentru cei doi oxizi:

$$\frac{E_1}{8} = \frac{100 - q_1}{q_1}; \quad E_1 = \frac{8(100 - q_1)}{q_1} = \frac{A}{x} \quad (2)$$

$$\frac{E_1}{8} = \frac{100 - q_2}{q_2}; \quad E_2 = \frac{8(100 - q_2)}{q_2} = \frac{A}{y} \quad (3)$$



Din (2) și (3) rezultă :

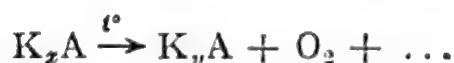
$$y = \frac{q_1(100 - q_1)}{q_1(100 - q_1)} x \cong 3,5 \cdot x = \frac{7}{2} \cdot x \quad (4)$$

Singurele numere naturale care verifică relațiile (1) și (4) sînt  $x = 2$  și  $y = 7$ . Rezultă  $A = E_1 x = 55,11$  ( $Me = Mn$ ). Formulele oxizilor sînt  $Mn_2O_2 = MnO$  și  $Mn_2O_7$ .

9. Prin încălzirea unei sări de potasiu se degajă oxigen, iar ca reziduu se obține o altă sare de potasiu, al cărei anion are o compoziție identică cu cel al sării inițiale, dar o sarcină diferită. Care sînt cele două săruri, dacă conținutul de potasiu în prima este de 26,69%, iar în a doua de 39,59%?

R. P. Bulgaria 1973

R. Reacția care are loc este de tipul următor :



în care A este un anion oxigenat,  $x$  și  $y$  sarcinile anionului. Se notează cu  $E$  și respectiv  $E'$  echivalentul anionului inițial și respectiv a celui final :

$$\frac{E}{39} = \frac{75,32}{24,68}; \quad E \cong 119 = \frac{M_A}{x}$$

$$\frac{E'}{39} = \frac{60,41}{39,59}; \quad E' \cong 59,5 = \frac{M_A}{y}$$

$$\frac{E}{E'} = \frac{y}{x} = \frac{2}{1}$$

Echivalenții sărurilor de potasiu (vezi problema 2.3-8 sînt) :

- pentru  $K_x A$  :  $E_1 = E_K + E_A = 39 + 119 = 158$ ;
- pentru  $K_y A$  :  $E_2 = E_K + E'_A = 39 + 59,5 = 98,5$ .

Dintre sărurile de K care se descompun cu degajare de  $O_2$  :  $KClO_3$ ,  $KMnO_4$ ,  $KNO_3$  etc., numai  $KMnO_4$  corespunde datelor problemei :



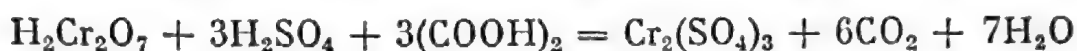
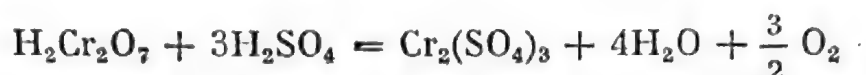
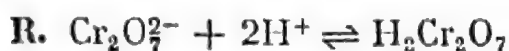
10. Unul din oxizii unui metal necunoscut conține 31% oxigen, altul 52% metal. Care este acest metal? Sub forma căror combinații și împreună cu care alte elemente urmează să fie căutat în natură? Dați un răspuns motivat.

Olimpiadă U.R.S.S.

R. Se procedează ca la problema 21-8. Se obține  $A_{Me} = 52$ . Formulele oxizilor sînt  $Cr_2O_3$ , respectiv  $CrO_3$ .

11. Sulfatul de crom (III) poate fi obținut prin interacția soluțiilor a doi, chiar trei acizi. Scrieți ecuațiile corespunzătoare pentru fiecare caz. Cum se obține din sulfatul de crom (III) una din substanțele inițiale?

Olimpiadă U.R.S.S.

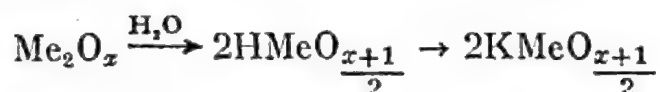


12. Oxidul superior al unui metal este formal anhidrida unui acid monobazic, a cărui sare de potasiu conține  $q = 24,68\%$  K. Determinați metalul și deduceți formula sării.

R. Fie  $A$  masa atomică a metalului Me de valență  $x$ . Este vorba evident de un metal tranzițional, care prezintă proprietăți nemetalice în stările de oxidare superioare. Valența maximă este de obicei egală cu numărul grupei. Analizând caracterul electrochimic al metalelor tranziționale, excludem posibilitatea ca metalul să facă parte din subgrupele 1 —  $b$ , 2 —  $b$ , 3 —  $b$  care au caracter metalic accentuat. Formula oxidului este  $\text{Me}_2\text{O}_x$  ( $x \in \mathbb{N}$ ), valența față de oxigen este maxim 8. Ținând seama și de considerentele de mai sus, rezultă:

$$4 \leq x \leq 8 \quad (1)$$

Procesul ar putea fi, formal, următorul:



În formula sării  $\text{KMeO}_{\frac{x+1}{2}}$ ,  $\frac{x+1}{2}$  trebuie să fie un număr întreg. Deci  $x$  trebuie să fie un număr impar:  $x = 2n + 1$ , ( $n = 0, 1, 2, 3$ ). Ținând seama de (1), rezultă că  $x$  poate lua valorile  $x = 5$  sau  $x = 7$ . Sarea conține:

$$\text{K} \% = \frac{39}{39 + A + 8(x+1)} \cdot 100 = q, \text{ de unde } A = 111 - 8x$$

—  $x = 5$ ,  $A = 71$ , imposibil

—  $x = 7$ ,  $A = 55$ ,  $\text{Me} = \text{Mn}$ . Oxidul superior al manganului este  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  iar sarea de potasiu este  $\text{KMnO}_4$ .

13. Oxidul superior al unui element  $\mathcal{Q}$  este anhidrida unui acid dibazic, a cărei sare de potasiu conține  $q = 26,53\%$  K. Determinați elementul  $\mathcal{Q}$  și deduceți formula sării.

R. Formula oxidului este  $\mathcal{R}_2\text{O}_x$  și el poate fi format :

— de un nemetal (deci de un element din grupele IV, V, VI sau VII) pentru care valența maximă față de oxigen este egală cu numărul grupei

$$4 \leq x \leq 8 \quad (1)$$

— de un metal tranzițional (se ține seama de raționamentul de la problema precedentă),  $4 \leq x \leq 8$

Procesul ar fi :  $\mathcal{R}_2\text{O}_x \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{H}_2\mathcal{R}_2\text{O}_{x+1} \rightarrow \text{K}_2\mathcal{R}_2\text{O}_{x+1}$

Sarea  $\text{K}_2\mathcal{R}_2\text{O}_{x+1}$  conține :

$$\text{K} \% = \frac{2 \cdot 39}{78 + 2A + 16(x + 1)} \cdot 100 = q, \quad (2)$$

de unde

$$x = \frac{39 - 47q - Aq}{8q} \quad (3)$$

Relației (3) i se pune condiția (1)

$$4 \leq \frac{39 - 47q - Aq}{8q} \leq 8$$

$$36 \leq A \leq 68 \quad (4)$$

Elementele care ar putea verifica (4) sînt : Ti, V, Cr, Mn. Dintre acestea numai cromul formează un acid dibazic în cea mai înaltă treaptă de valență ( $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ). În celelalte cazuri se obțin următorii compuși :  $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{HVO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{HMnO}_4$ . Formula sării este  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  — dicromatul de potasiu.

14. Ce cantitate de cristale de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  se obțin prin dizolvarea a 170 g Ni în 500 cm<sup>3</sup> soluție 36% de HCl ( $\rho = 1,18 \text{ g/cm}^3$ ) și răcirea soluției pînă la 10°C ? Concentrația soluției saturate de  $\text{NiCl}_2$  la 10°C este 36%.

R. P. Bulgaria 1973



Cei  $500 \cdot 1,18 \cdot \frac{36}{100} \cdot \frac{1}{36,5} = 5,819$  moli HCl sînt în exces față de cantitatea

stoichiometrică necesară pentru dizolvarea a  $\frac{170}{59} = 2,881$  at-g Ni. Con-

form reacției (I), se obțin 2,881 moli  $\text{NiCl}_2$  și 2,881 moli  $\text{H}_2$ . Masa solu-

ției de  $\text{NiCl}_2$  rezultată este :

$$m_{\text{Ni}} + m_{\text{soluție HCl}} - m_{\text{H}_2} = 170 + 500 \cdot 1,18 - 2 \cdot 2,881 = 754,2372 \text{ g.}$$

După depunerea a  $x$  moli  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  rămîn  $(754,2372 - 238x)$  g soluție saturată, ce conține  $(2,881 - x)$  moli  $\text{NiCl}_2$ . Procentual :

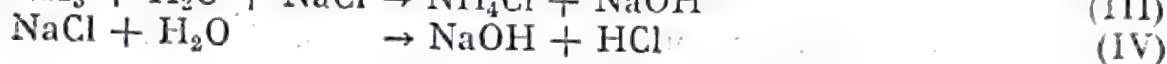
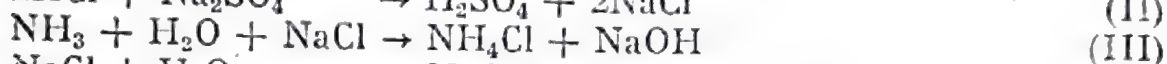
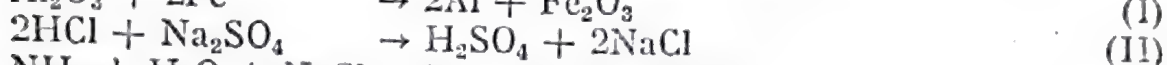
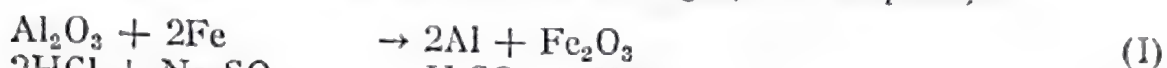
$$\text{NiCl}_2 \% = \frac{130(2,881 - x)}{754,2372 - 238x} \cdot 100 = 36 ; x = 2,3241.$$

Se depun  $238x = 553,1358 \text{ g } \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .



## 22. Reacții chimice

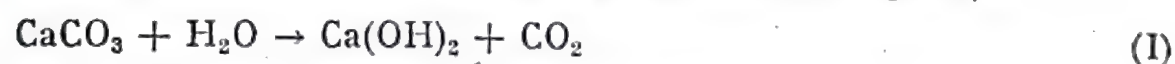
1. Care din ecuațiile de mai jos sînt greșite? Explicații.



Admitere Institutul Politehnic București 1971

R. Toate ecuațiile sînt greșite (decurg spontan de la dreapta la stînga). (I) — afinitatea pentru oxigen a aluminiului este mai mare decît a fierului (explicarea procedeului aluminotermic). (II) — HCl și  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fiind acizi aproximativ de aceeași tărie, s-ar stabili un echilibru. Deoarece HCl este volatil, la încălzire se degajă din soluție, și echilibrul se deplasează complet spre stînga. (III) — Analog cu (II),  $\text{NH}_3$  se degajă din soluție. (IV) — NaCl nu hidrolizează.

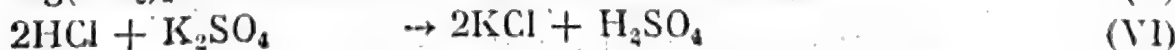
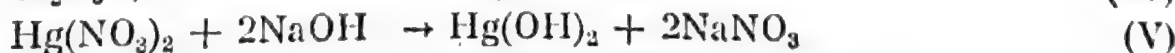
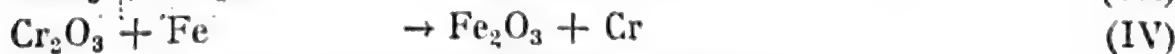
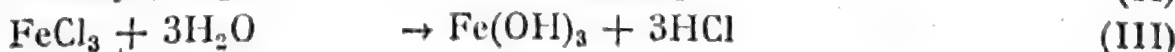
2. Care din ecuațiile de mai jos sînt greșite? Explicații.



Admitere Institutul Politehnic București 1971

R. Toate ecuațiile sînt greșite.

3. Care din ecuațiile de mai jos sînt greșite? Explicații.

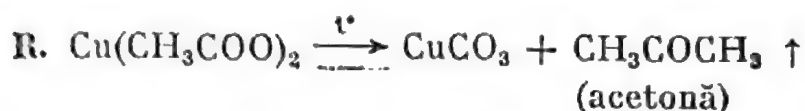


Olimpiadă 1973

R. Sînt greșite (I), (II) și (VI). (II) — Precipitatul alb de  $\text{PbSO}_4$  poate trece totuși sub acțiunea  $\text{H}_2\text{S}$  în  $\text{PbS}$  neagră, mai puțin solubilă ( $P_{\text{PbSO}_4} = 2 \cdot 10^{-8}$ ,  $P_{\text{PbS}} = 1 \cdot 10^{-29}$ ). (III) — Reacția este posibilă în ambele sensuri.  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  este solubil în  $\text{HCl}$ , însă  $\text{FeCl}_3$  formată hidrolizează la ședere  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , insolubilă în apă.

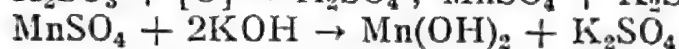
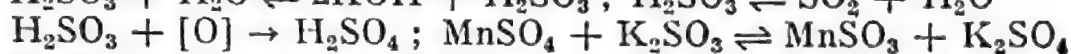
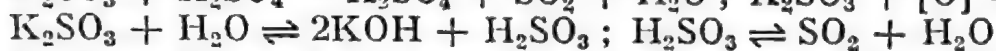
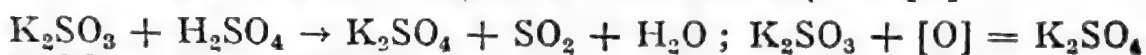
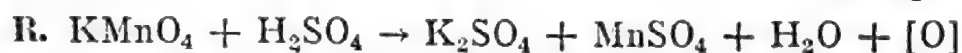
4. Prin calcinarea în eprubetă a acetatului de cupru se depune pe pereți un strat insolubil în apă. Cum se poate acesta solubiliza?

Olimpiadă U.R.S.S.



5. Ce reacții chimice pot avea loc dacă se amestecă soluții de permanganat de potasiu, sulfat de potasiu și acid sulfuric?

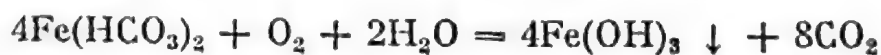
Olimpiadă U.R.S.S.



6. Dacă se lasă să stea apele minerale feruginoase, din ele se separă un precipitat. Cum se poate evita acest fenomen? Explicați procesele care au loc.

Olimpiadă U.R.S.S.

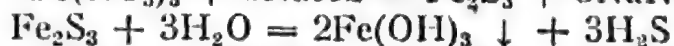
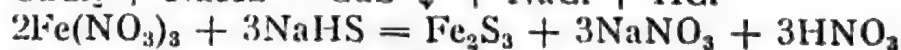
R. În apa minerală fierul se poate găsi sub formă de  $\text{FeCO}_3$ , solubil în apa acidulată, sau, ceea ce este mai probabil, sub formă de bicarbonat solubil  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ . Dacă în sticla cu apă minerală feruginoasă se introduce aer, sub acțiunea oxigenului din aer are loc separarea hidroxidului feric:



Pentru a împiedica formarea precipitatului, sticlele trebuie astupate etanș, pentru a se împiedica pătrunderea aerului.

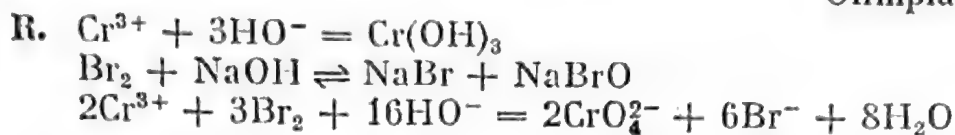
7. Ce reacții chimice pot avea loc dacă la fiecare din soluțiile apoase următoare: clorură de cupru, azotat feric, apă de var, se adaugă o soluție de hidrosulfură de sodiu  $\text{NaHS}$ ?

Olimpiadă U.R.S.S.



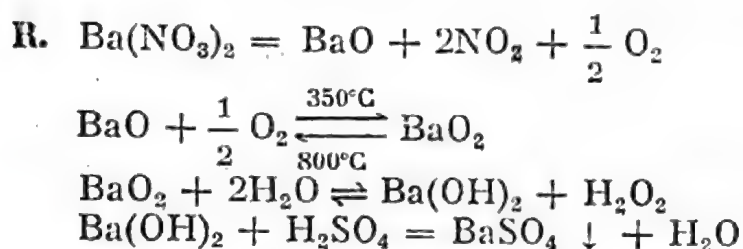
8. Ce reacții chimice au loc dacă se amestecă soluții de sodă caustică, clorură de crom (III) și apă de brom? Scrieți ecuațiile reacțiilor posibile.

Olimpiadă U.R.S.S.

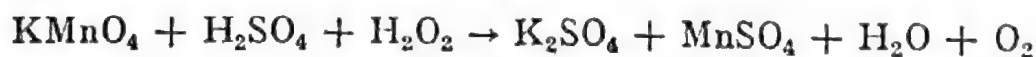


9. O cantitate de azotat de bariu se calcinează iar produsele de descompunere se răcesc încet într-un curent de oxigen. Substanța rezultată în timpul răcirii lente se adaugă la o soluție de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , precipitatul se filtrează și la filtrat se adaugă o picătură dintr-o soluție de  $\text{KMnO}_4$ . Ce se va observa în această situație? Scrieți ecuațiile reacțiilor posibile și dați explicațiile necesare.

Olimpiadă U.R.S.S.

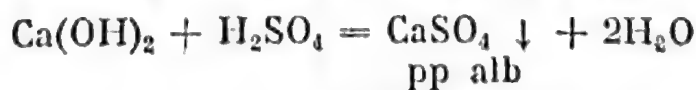
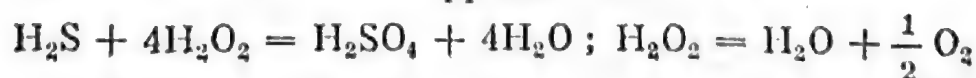
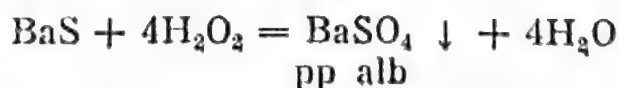
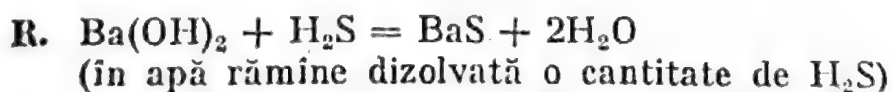


Ultimul filtrat conține  $\text{H}_2\text{O}_2$  care va produce decolorarea soluției de  $\text{KMnO}_4$ :



10. Printr-o soluție 5% de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  se trece un curent de  $\text{H}_2\text{S}$ , pînă la saturarea soluției. Soluția obținută s-a adăugat la același volum de apă oxigenată 30%, iar amestecul este lăsat 10 zile la temperatura camerei. La sfîrșit se filtrează pentru a separa precipitatul și în filtrat se adaugă o cantitate de apă de var. Ce se va observa în acest caz? Explicați procesele, scrieți ecuațiile reacțiilor corespunzătoare.

U.R.S.S. 1972



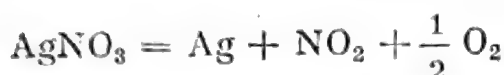
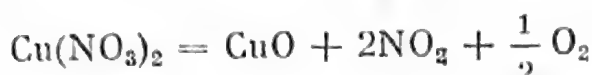
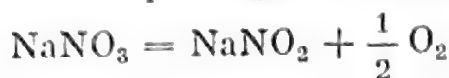
11. Amestecul format din trei săruri solubile în apă ale unora acizi a fost calcinat și apoi tratat cu apă și acid azotic concentrat. Prin acțiunea apei s-a dizolvat numai o substanță, iar acidul azotic le dizolvă



pe celelalte două. Tratarea produselor de reacție cu HCl nu duce la completa lor solubilizare. Ce substanțe pot intra în compoziția amestecului inițial? Analizați variantele posibile de răspuns.

Olimpiadă U.R.S.S.

R. Pot fi, pe lângă alte posibilități, reacțiile :



12. Stabiliți și motivați care din substanțele următoare hidrolizează în prezența unei soluții apoase de hidroxid de potasiu :

$\text{NaNH}_2$ ,  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{CaC}_2$ ,  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ,  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ ,  $\text{BN}$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{NCl}_3$ ,  $\text{NF}_3$ .

R. D. Germană 1978

R. Sînt hidrolizați numai compușii cu rețea ionică (cu sarcini electrice dislocate).  $\text{BN}$ ,  $\text{SiC}$  și  $\text{CCl}_4$  sînt compuși covalenți deosebit de inactivi chimic. Pentru hidroliza  $\text{NF}_3$ , vezi [5], p. 627.

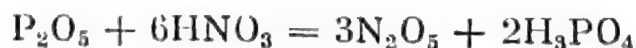
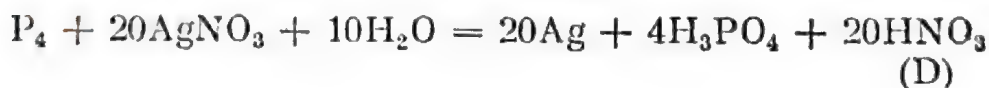
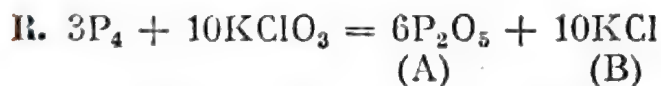
13. O cantitate oarecare de fosfor este supusă următoarelor transformări :



Din reacția substanțelor A și D se formează  $\text{N}_2\text{O}_5$  și  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Se cere :

a) formulele substanțelor A, B, D ; b) ecuațiile reacțiilor ce au loc (analiză redox) ; c) ce cantitate de fosfor se consumă în reacția (I) și respectiv (II), dacă în final se obțin 108 g  $\text{N}_2\text{O}_5$  ?

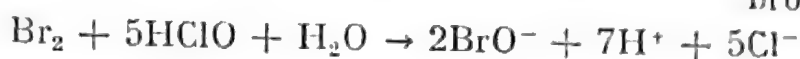
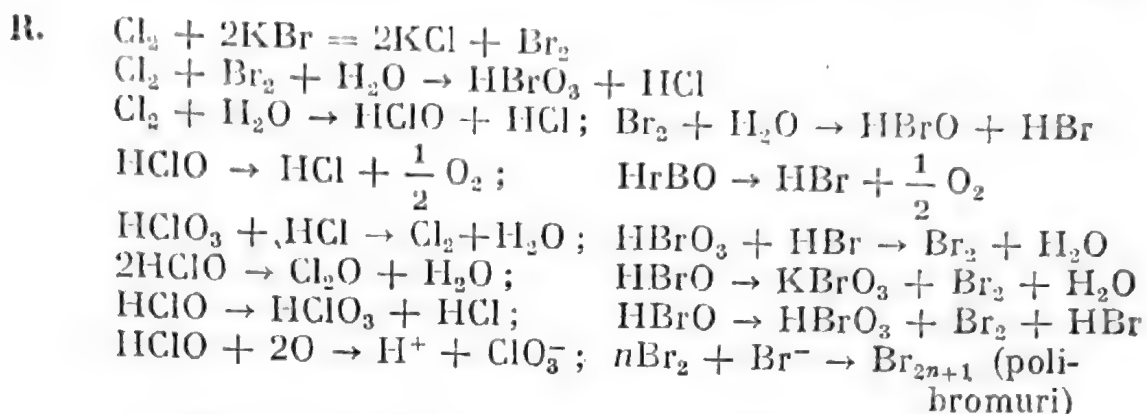
R. S. România 1974



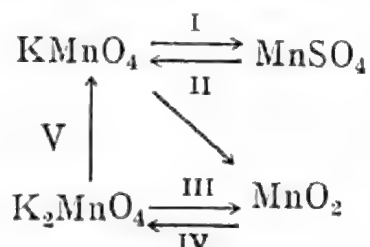
În reacția (I) se consumă 20,63 g  $\text{P}_4$ , iar în reacția (II) 12,4 g  $\text{P}_4$ .

14. Printr-o soluție de bromură de potasiu s-a trecut timp îndelungat un curent de clor. Ce substanțe pot fi identificate la o analiză chimică în soluția obținută? Scrieți ecuațiile reacțiilor posibile.

Olimpiadă U.R.S.S.

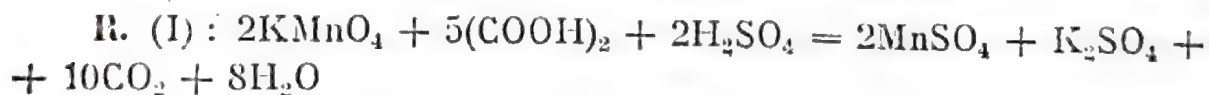


15. Se dau următorii reactivi:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{COOH})_2$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Propuneți un sistem minim de reacții cu ajutorul cărora se pot realiza transformărilor indicate în schema de mai jos:



Descrieți modificările de culoare care se produc în timpul acestor reacții.

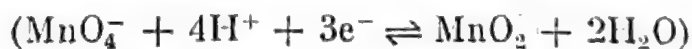
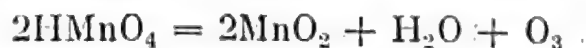
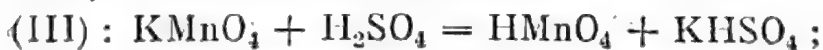
R. S. Cehoslovacă 1977



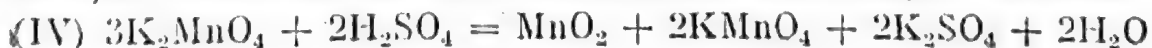
Soluția violetă de  $\text{KMnO}_4$  devine incoloră.



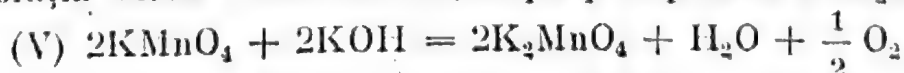
Soluția incoloră devine violetă



Soluția violetă devine, după precipitarea  $\text{MnO}_2$  negru, incoloră.



Soluția verde închis devine, după precipitarea  $\text{MnO}_2$  negru, violetă

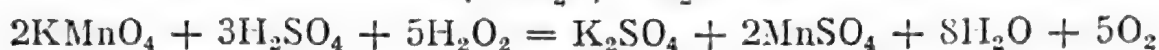
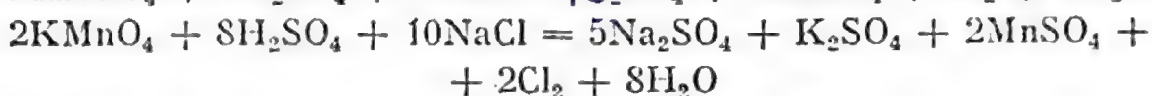
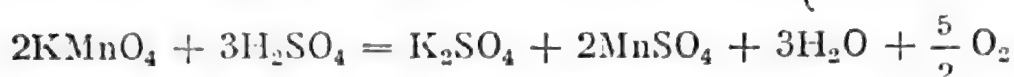
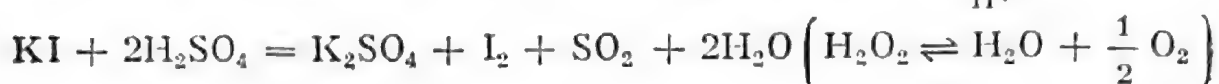
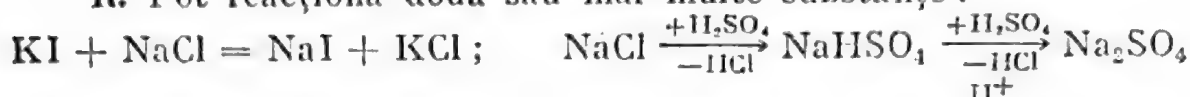


Soluția violetă devine verde închis (vezi [8] pag. 566 ș.u.)

e16. Să se scrie toate reacțiile posibile între următoarele substanțe :  
 $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

R. S. România 1974

R. Pot reacționa două sau mai multe substanțe :



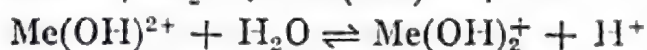
e17. Să se scrie toate reacțiile posibile între următoarele substanțe :  
 $\text{NaCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Probă de selecție pentru O.I.Ch. 1974

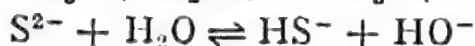
e18. Amestecând una din soluțiile de  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{FeSO}_4$  sau  $\text{FeCl}_3$  (soluții A) cu una din soluțiile de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sau  $\text{Na}_2\text{S}$  (soluții B), se obțin precipitate. Care sînt acestea ? Compoziția acestor precipitate depinde de ordinea în care soluțiile sînt amestecate ?, de exemplu dacă soluția A este adăugată ușor la soluția B sau invers, soluția B la soluția A ? Scrieți ecuațiile reacțiilor care pot avea loc.

U.R.S.S. 1979

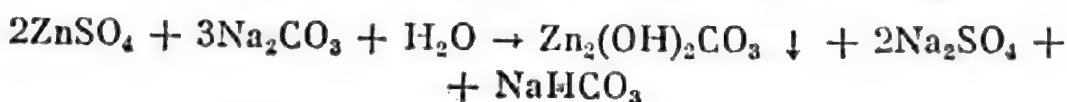
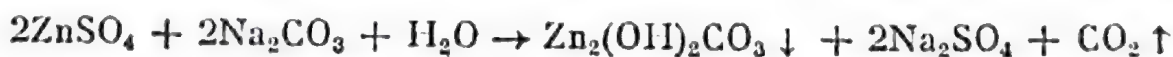
R. Sărurile din grupul A au hidroliză acidă în soluții apoase :



Sărurile din grupul B au hidroliză alcalină în mediul apos :

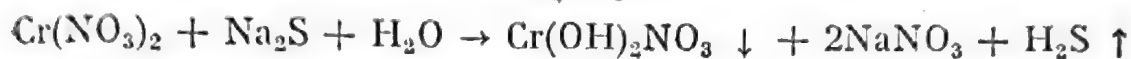
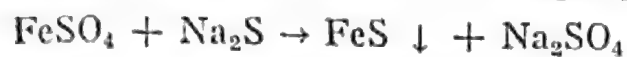
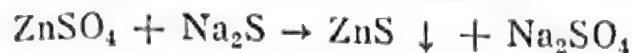
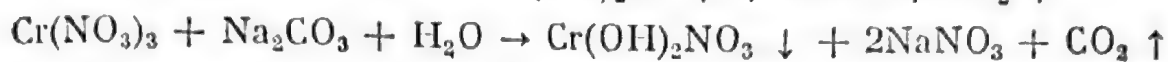
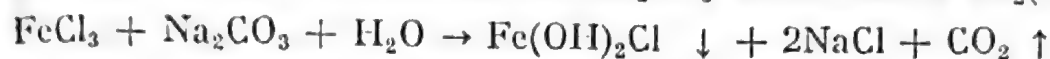


Cînd una din soluțiile A este turnată peste soluțiile sărurilor B sînt posibile următoarele reacții :

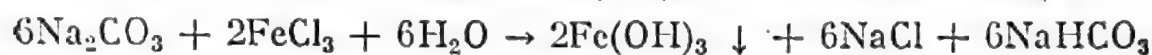
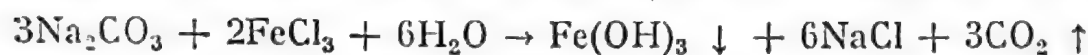
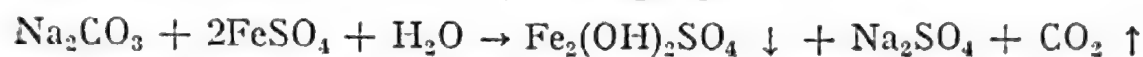
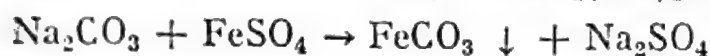
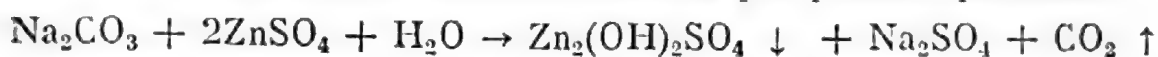




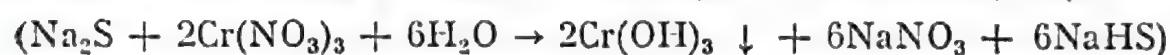
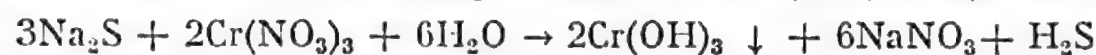
Analog,  $\text{FeSO}_4$  poate forma cu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sarea bazică  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 \downarrow$ .



Cînd ordinea amestecării este inversă, se pot prevedea procesele :



În mod similar,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  poate forma  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow (+\text{CO}_2 \text{ sau } +\text{NaHCO}_3)$



$\text{FeCl}_3$  poate forma  $\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$  sau  $\text{FeS} \downarrow, \text{S} \downarrow, \text{H}_2\text{S} \uparrow$

19. Se dă schema de mai jos :



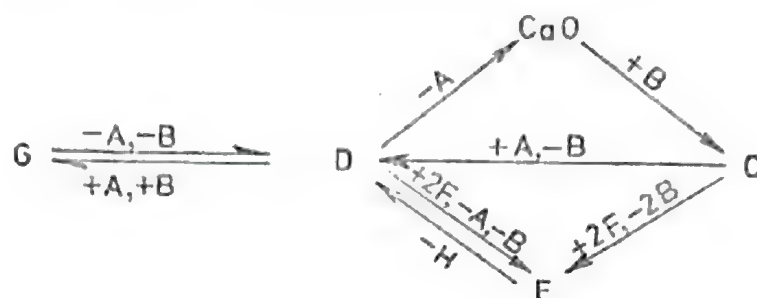
Să se determine substanțele a, b, ..., i cuprinse în schemă și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice.

Probă de selecție pentru O.I. Ch. 1976

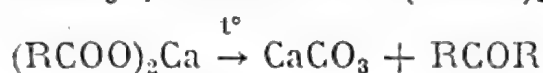
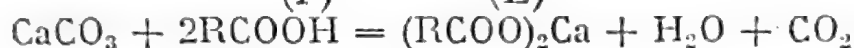
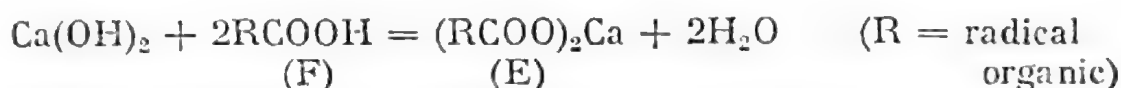
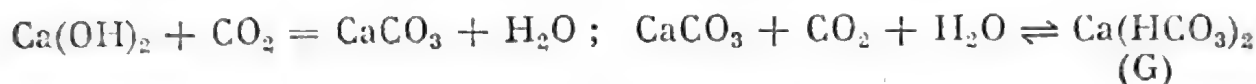
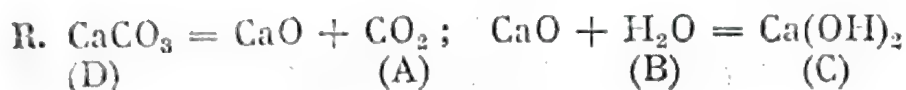
R. Halogenul gazos este  $\text{F}_2$  sau  $\text{Cl}_2$ ; halogenul solid poate fi  $\text{I}_2$  sau astatinul. Reacțiile descrise nu permit discernerea între halogeni. Se preferă cazurile mai uzuale ale  $\text{Cl}_2$  și  $\text{I}_2$ .

$a = \text{HCl}$ ,  $b = \text{H}_2\text{S}$ ;  $c = \text{FeCl}_2$ ,  $d = \text{O}_2$ ,  $e = \text{H}_2\text{O}$ ,  $f = \text{S}$ ,  $g = \text{HI}$ ,  
 $h = \text{Na}_2\text{S}$ .

20. Stabiliți formulele substanțelor A, ..., H din schema următoare :



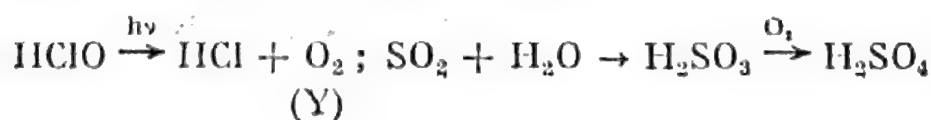
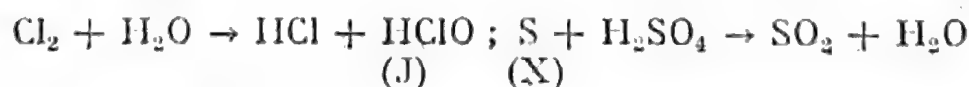
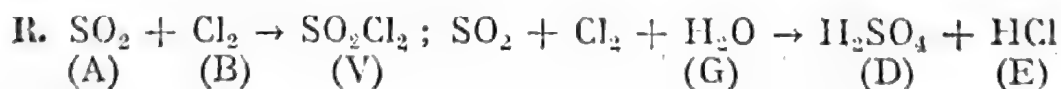
R. D. Germană 1976



(H) — cetonă

21. Gazul A conținând elementul X reacționează cu substanța simplă B formînd substanța V cu miros neplăcut. Dacă substanțele A și B reacționează în mediu de substanță G, are loc formarea a doi compuși D și E, fiecare din ei schimbînd culoarea turnesolului, apoi substanța B reacționează deasemenea cu G formînd compusul E și combinația nestabilă J. Substanța simplă X poate reacționa numai la cald cu compusul D formînd substanțele A și G, iar compusul J prin păstrarea la lumină formează substanța E și substanța simplă gazoasă Y, care transformă lent soluția de A și G în soluție de D și G. Determinați care substanțe s-au amintit în problemă și scrieți ecuațiile reacțiilor corespunzătoare. Ce compuși formați din elementele B și Y vă sînt cunoscuți și cum s-ar putea obține?

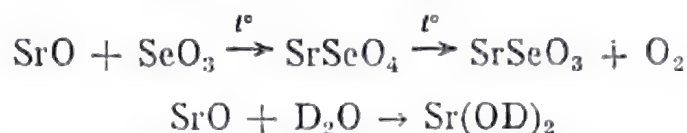
Olimpiadă U.R.S.S.



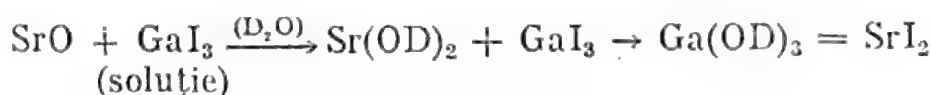
22. Care dintre compușii enumerați mai jos, și în ce condiții, pot reacționa unul cu altul: oxid de stronțiu (II), oxid de seleniu (VI), apă grea, iodură de galiu (III), hidrogen seleniat? Scrieți formulele compușilor respectivi și ecuațiile transformărilor posibile.

U.R.S.S. 1979

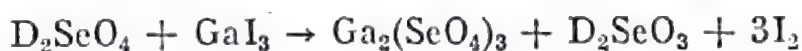
R. Formulele substanțelor amintite în problemă sînt:  $\text{SrO}$ ,  $\text{SeO}_3$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{GaI}_3$  (de fapt  $\text{Ga}_2\text{I}_6$ ) și  $\text{H}_2\text{Se}$ . Reacții:



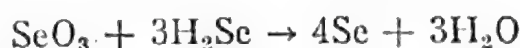
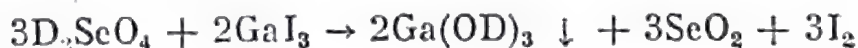
În soluție de apă grea pot avea loc procesele:



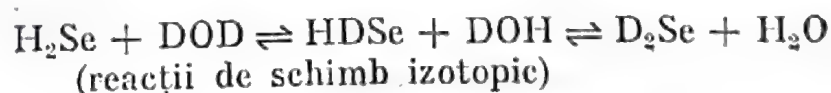
La concentrații mari de  $\text{D}_2\text{SeO}_4$  în soluție, are loc procesul:



La concentrații mici de  $\text{D}_2\text{SeO}_4$  devine posibil procesul:



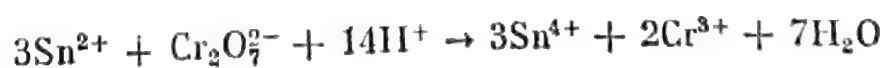
Sărurile de  $\text{Ga(III)}$  hidrolizează în apă grea:



e.23. Adăugarea simultană a soluțiilor de  $\text{SnCl}_2$  și de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  la soluții de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  40% și respectiv  $\text{KOH}$  40%, duce la obținerea unor soluții transparente cu diferite colorații. Scrieți ecuațiile reacțiilor posibile.

U.R.S.S. 1979

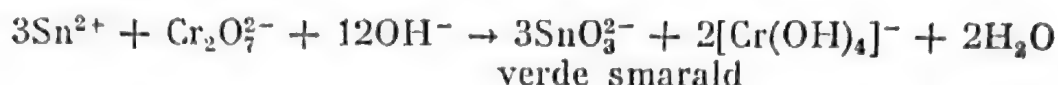
R. a) În mediu acid:





Este posibilă precipitarea parțială a  $\text{SnO}_2$  sau  $\text{H}_2\text{SnO}_3$ .

b) În mediu alcalin:

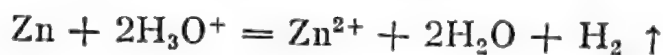
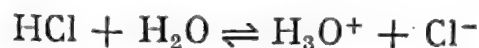


în exces de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ :  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{HO}^- \rightarrow 2\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

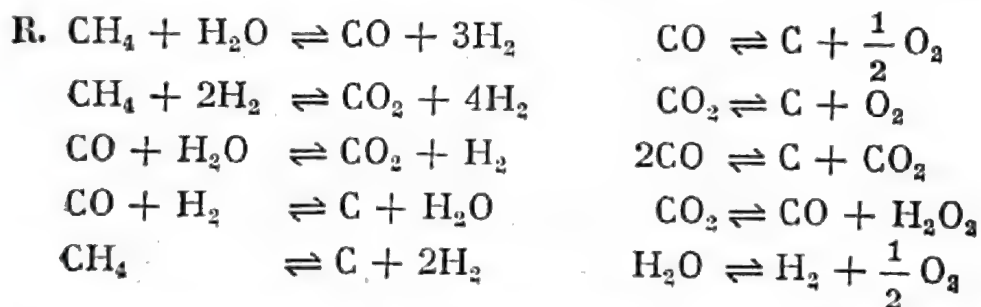
în exces de  $\text{SnCl}_2$ :  $\text{Sn}^{2+} + 4\text{HO}^- \rightarrow [\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$

24. Se saturează  $100 \text{ cm}^3$  de benzen cu acid clorhidric gazos complet uscat, iar în soluția obținută se aruncă un grăunte de zinc. Explicați procesele care au loc.

R. Nu se degajă hidrogen, deoarece în benzen acidul clorhidric (substanță covalentă) nu este disociat în ioni. În prezența urmelor de apă ar avea loc procesele:

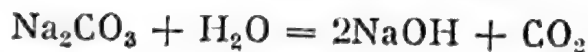
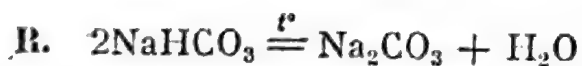


25. Ce reacții chimice credeți că pot avea loc la încălzirea metalului la  $900^\circ\text{C}$  cu un exces de vapori de apă?



26. Gargara se prepară uneori în felul următor: în apă fierbinte se adaugă bicarbonat de sodiu și câteva picături de tinctură de iod. Scrieți ecuațiile reacțiilor posibile și arătați ce modificări exterioare le însoțesc.

Olimpiadă U.R.S.S.

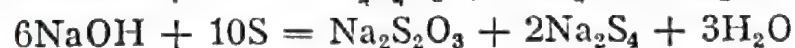
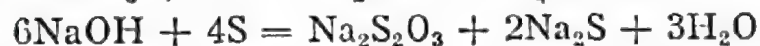
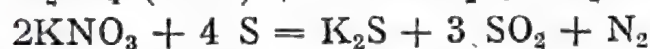
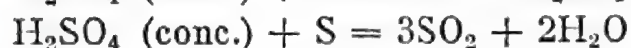


Apare mirosul caracteristic al iodoformului  $\text{CHI}_3$ , iar soluția se decolorează.

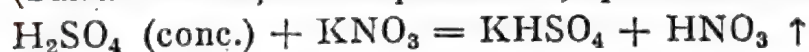
27. În laborator există acid sulfuric concentrat, azotat de potasiu, var nestins, floare de pucioasă, sodă caustică și desigur, apă. Pentru amestecarea căror substanțe și pentru pregătirea căror soluții sînt necesare măsuri speciale de precauție în vederea evitării unor întîmplări neplăcute? Determinați ecuațiile reacțiilor corespunzătoare și indicați măsuri de precauție necesare.

Olimpiadă U.R.S.S.

R. Atenție la manipularea  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrat,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{CaO}$ , care în contact cu pielea provoacă arsuri grave. La diluarea  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrat cu apă, datorită efectului termic energetic al hidratării  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , este posibil ca apa să se evaporeze (antrenînd  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) și să provoace arsuri. De aceea se toarnă întotdeauna  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrat în apă, în porțiuni mici, sub continuă agitare și răcirea vasului cu apă. Aceeași atenție la dizolvarea  $\text{NaOH}$  și  $\text{CaO}$  în apă. Se vor folosi vase de sticlă termorezistentă, cu pereți subțiri. Necesită atenție deosebită, datorită efectelor termice foarte energice (chiar pericol de explozie) următoarele reacții chimice:



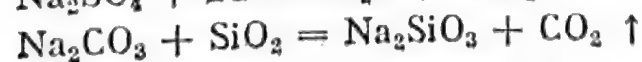
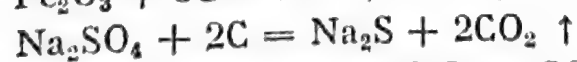
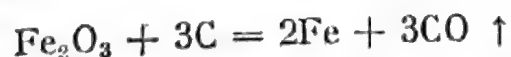
(Sulfur are acțiune depilatoare și provoacă otrăviri specifice  $\text{H}_2\text{S}$ )



28. La încălzirea amestecului a două substanțe solide se eliberează un gaz. Ce substanțe pot fi amestecate, dacă se cunoaște că nici una din ele nu poate elibera singură prin încălzire substanțe gazoase? Găsiți ecuațiile reacțiilor posibile.

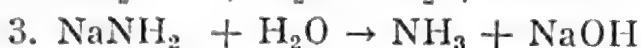
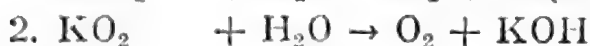
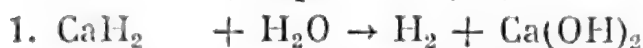
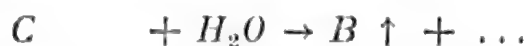
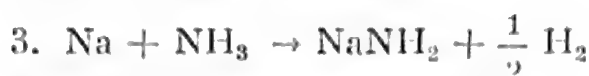
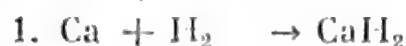
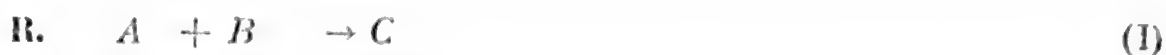
Olimpiadă U.R.S.S.

R. Substanțele respective trebuie să se topească fără descompunere:



29. Arzînd substanța simplă A într-un gaz B se obține substanța C, care în reacție cu apa eliberează gazul B. Ce substanțe ar putea fi A, B, C? Ce se întîmplă dacă în locul apei se folosește acid sulfuric?

Olimpiadă U.R.S.S.

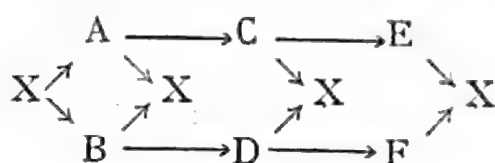


În cazul folosirii  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , în loc de hidroxid se obțin sărurile respective — sulfații. (II)-1 și (II)-4 nu se modifică cu excepția celor spuse mai sus. (II)-2 devine :



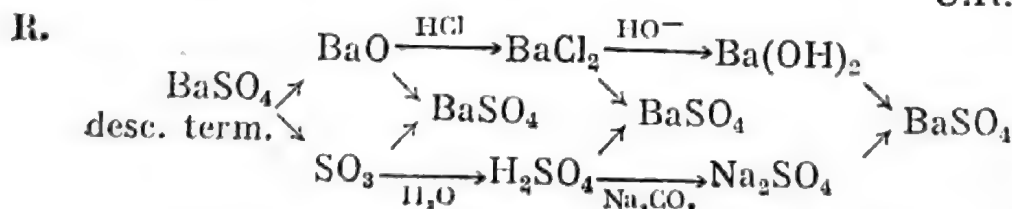
(II)-3. —  $\text{NH}_3$  reacționează cu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , formînd  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Deci nu se mai degajă gaz.

30. Găsiți 2—3 exemple de substanțe anorganice sau organice capabile să participe la transformările arătate în schema următoare :



De exemplu în șirul de transformări dat, substanțele A și B, obținute din compusul X, reacționează între ele formînd substanța X, iar substanțele C și D, obținute din A și respectiv B, cînd reacționează între ele formînd compusul inițial X.

U.R.S.S. 1979



31. Din reacția substanțelor A și B se formează substanțele C și D. Se poate ca prin reacția aceluiași substanțe A și B să se obțină alte substanțe E + F sau C + E + F? Dacă se poate, dați răspunsul cu explicațiile și exemplele necesare (5—6 perechi de astfel de substanțe A și B).

Olimpiadă U.R.S.S.



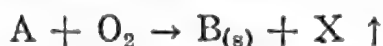
R. Da, se poate, în cazul reacțiilor care, funcție de temperatură, presiune, concentrația reactanților, conduc la produși diferiți. De exemplu:  $\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}$ .

De asemeni:  $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Cu} + \text{HNO}_3$ ,  $\text{AlCl}_3 + \text{NaOH}$  etc.

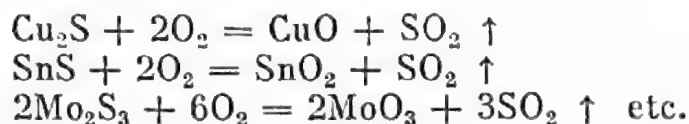
32. Când un anumit compus metalic a fost calcinat în curent de oxigen, masa reziduului solid obținut a fost egală cu cea a compusului inițial. Ce substanțe pot fi luate pentru calcinare?

U.R.S.S. 1979

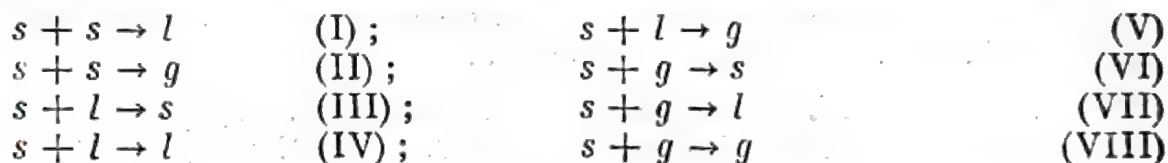
R. Reacția decurge conform schemei:



Masa gazului X care se degajă trebuie să fie egală cu masa oxigenului consumat. Sînt posibile reacțiile:

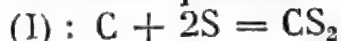


33. Găsiți substanțe care să verifice următoarele scheme:

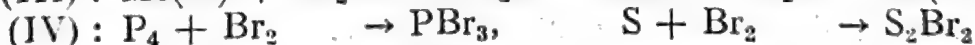
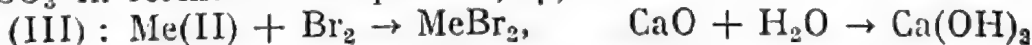


în care  $s$  este o substanță solidă,  $l$  — un lichid, iar  $g$  — un gaz (în condiții normale sau obișnuite).

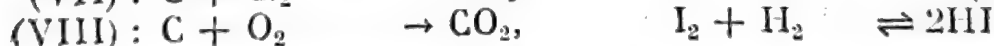
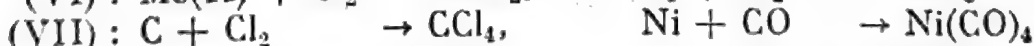
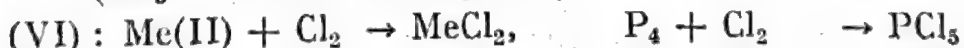
R. Sînt posibile, între multe altele, următoarele reacții:



( $\text{SO}_3$  în formele alotropice  $\alpha$  și  $\beta$ ).

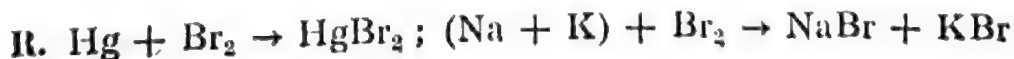


( $\text{SO}_3$  în forma alotropică  $\gamma$ )



34. Prin amestecarea a două substanțe, lichide la temperatura camerei, se obține ca unic produs de reacție un praf alb. Acesta se dizolvă în apă fără a se descompune și este stabil în condițiile unei încălziri moderate. Ce lichide pot reacționa între ele?

Olimpiadă U.R.S.S.

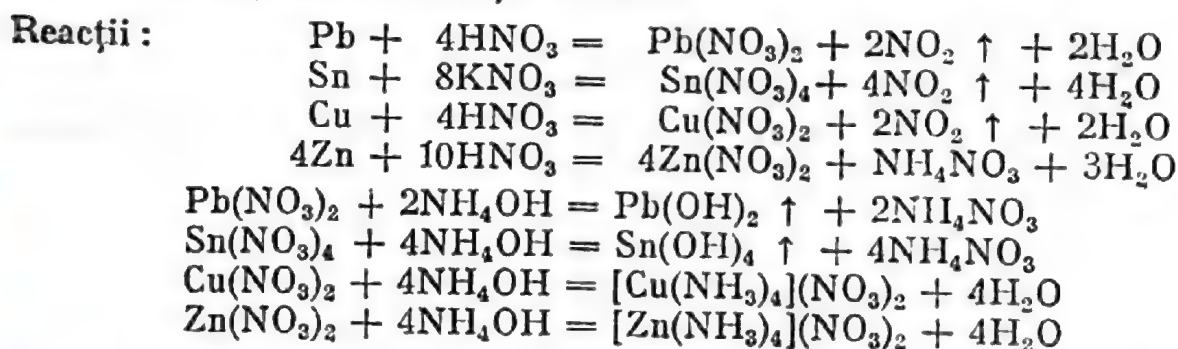


## 23. Reacțiile cationilor și anionilor

1. Se dau trei aliaje : aliaj de lipit, alamă și bronz. Ce reacții trebuie efectuate pentru a identifica fiecare din aceste aliaje ?

Olimpiadă U.R.S.S.

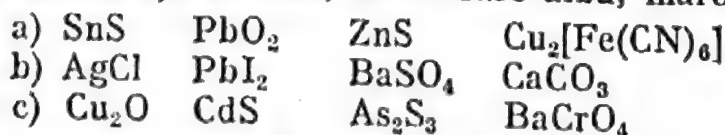
R. Aliajul de lipit este format din Pb și Sn, bronzul din Cu și Sn iar alama din Cu și Zn. Toate trei aliajele sînt solubile în  $\text{HNO}_3$ . Prin acțiunea unei soluții apoase de amoniac asupra soluției de aliaj de lipit în  $\text{HNO}_3$  se depune un precipitat alb, soluția rămînînd incoloră. Prin acțiunea soluției apoase de amoniac asupra soluției de bronz în  $\text{HNO}_3$  se depune un precipitat alb, iar soluția devine albastră. În cazul alamei, acțiunea soluției apoase de amoniac nu duce la formarea unui precipitat, dar soluția capătă o colorație albastră.



2. În trei eprubete sînt  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  și  $\text{KCl}$ . Care este cel mai simplu procedeu de identificare a conținutului lor, fără a folosi reactivi suplimentari ?

R. Colorarea flăcării :  $\text{Ba}^{2+}$  în galben-verzui,  $\text{K}^+$  în violet și incoloră pentru  $\text{NH}_4^+$ . Sînt necesare o sîrmă de platină și un bec de gaz.

3. În următoarele trei rînduri notate a), b), c) sînt date formulele a 12 substanțe diferite, de culoare albă, maron sau galbenă :

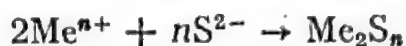


Mutați de pe un rînd pe altul formulele substanțelor, astfel încît în fiecare rînd să se afle formulele compuşilor de aceeași culoare.

R. S. Cehoslovacă 1977

R. Albe :	AgCl	ZnS	BaSO <sub>4</sub>	CaCO <sub>3</sub>
galbene :	PbI <sub>2</sub>	CdS	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	BaCrO <sub>4</sub>
maron :	SnS	PbO <sub>2</sub>	Cu <sub>2</sub> O	Cu <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]
(diferite nuanțe) ciocolatiu	brun	de la brun	brun-roșcat	la roșu

4. Se dă următoarea reacției generală de precipitare :



a) Să se completeze tabelul alăturat :

Tabelul 10

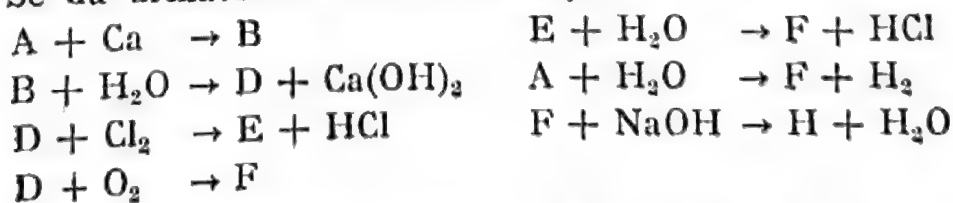
Nr. crt.	Me <sup>n+</sup>	Me.S <sub>n</sub>	Mediul reacției	Culoarea precipitatului
1	Hg <sup>2+</sup>	...	...	...
2	...	CdS	...	...
3	Fe <sup>2+</sup>	...	...	...
4	Ag <sup>+</sup>	...	...	...
5	...	...	...	roz
6	...	CuS	...	...
7	...	...	bazic	alb
8	Pb <sup>2+</sup>	...	...	...

b) Utilizându-se reacția de mai sus, să se indice o posibilitate de separare în două grupe a ionilor metalici cuprinși în tabelul de la punctul a).

Probă de selecție pentru O.I. Ch. 1972

R. Precipită numai la pH bazic ( $\approx 8$ ), în prezența  $(NH_4)_2S + NH_4Cl$ , ionii :  $Mn^{2+}$  (MnS — roz),  $Zn^{2+}$  (ZnS — albă) și  $Fe^{2+}$  (FeS — negru). Ceilalți ioni cuprinși în tabel precipită cu  $H_2S$  numai în mediu acid ( $pH \leq 0,5$ ) ; PbS — negru, CuS — negru, HgS — negru, CdS — galbenă, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> — galbenă.

5. Se dă următoarea serie de reacții :



Identificați substanțele notate cu A, B, D, E, F, G și scrieți ecuațiile reacțiilor, dacă se mai cunoaște că F formează cu o soluție de  $CaCl_2$  un precipitat alb, iar cu o soluție de  $AgNO_3$  un precipitat galben.



R. Formează precipitate galbene cu ionul  $\text{Ag}^+$  anionii  $\text{I}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  și  $\text{Br}^-$ . Cu ionul  $\text{Ca}^{2+}$  precipită dintre aceștia numai  $\text{PO}_4^{3-}$ . Deci F este  $\text{H}_3\text{PO}_4$  iar G sarea monosodică  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . Se pot determina acum ușor și celelalte substanțe:  $\text{A} = \text{P}$ ;  $\text{B} = \text{Ca}_3\text{P}$ ;  $\text{D} = \text{PCl}_5$ .

c.6. În șase eprubete se găsesc soluții apoase de clorură, azotat și sulfat de amoniu,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{BaCl}_2$  și  $\text{NaOH}$ . Se poate determina conținutul fiecărei eprubete, fără să se recurgă la alți reactivi? Dacă acest lucru este imposibil, propuneți un plan pentru determinarea substanțelor enumerate. Scrieți ecuațiile reacțiilor corespunzătoare.

U.R.S.S. 1972

R. La astfel de probleme se procedează în felul următor:

— se numerotează eprubetele (I, II, III, ..., VI);  
— în cinci eprubete goale se toarnă porțiuni mici din soluția ce se găsește în eprubeta I și se notează apoi ce se întâmplă la adăugarea soluției II, soluției III, ..., soluției VI;

— apoi peste 4 eprubete conținând soluție II se adaugă soluție III, soluție IV etc. Sînt necesare deci  $C_6^2 = 15$  (în general  $C_n^2 = \frac{n(n-1)}{2}$  încercări);

— se completează (prin simetrie) un tabel de forma următoare, în care sînt consemnate toate observațiile făcute. De exemplu:  
(în coloana întâi sînt trecute rezultatele adăugării soluțiilor II, III, ..., VI peste soluția I; analog pentru celelalte coloane).

Tabelul 11

	I	II	III	IV	V	VI
I						
II						
III						
IV						
V						
VI						

Tabelul rezultatelor experimentale se compară apoi cu tabelul rezultatelor teoretic posibile de mai jos :

Tabelul 12

	$\text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{AgNO}_3$	$\text{BaCl}_2$	$\text{NaOH}$
$\text{NH}_4\text{Cl}$		—	—	$\text{AgCl}$ pp alb	—	—
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	—		—	—	—	—
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	—	—		—	$\text{BaSO}_4$ pp alb	—
$\text{AgNO}_3$	$\text{AgCl}$ pp alb	—	—		$\text{AgCl}$ pp alb	$\text{Ag}_2\text{O}$ pp negru
$\text{BaCl}_2$	—	—	$\text{BaSO}_4$ pp alb	$\text{AgCl}$ pp alb		
$\text{NaOH}$	—	—	—	$\text{Ag}_2\text{O}$ pp negru	—	

Deoarece nici o coloană a tabelului nu este identică cu alta, rezultă deci că se poate determina conținutul fiecărei eprubete fără a recurge la reactivi suplimentari.

*Observație.* De fapt, în cazul cel mai general sînt necesare  $A_n^2 = n(n-1)$  încercări, deoarece nu întotdeauna la amestecarea soluției A cu B se obține același rezultat ca la turnarea soluției B peste A. De exemplu la turnarea  $\text{AgNO}_3$  peste  $\text{NH}_4\text{Cl}$  precipită  $\text{AgCl}$ , însă la turnarea  $\text{NH}_4\text{Cl}$  peste  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{AgCl}$  obținut inițial se dizolvă în exces de reactiv, rezultînd o soluție limpede (vezi și problema 17-7).

**e.7.** În cinci eprubete se introduc soluții de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{NaOH}$  și  $\text{BaCl}_2$ . Indicați modul de recunoaștere a soluțiilor fără folosirea altor reactivi.

R. P. Bulgaria 1973

**e.8.** Cum se pot deosebi fără ajutorul reactanților suplimentari soluțiile apoase ale următoarelor substanțe :  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ? Alcătuiți un plan de analiză și scrieți ecuațiile reacțiilor corespunzătoare.

Olimpiadă U.R.S.S.

**e.9.** 7 eprubete numerotate conțin soluțiile următoarelor substanțe :  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{AgNO}_3$  și apă. Fără a recurge la alți reactivi, determinați conținutul fiecărei eprubete. Scrieți ecuațiile

reacțiilor folosite, notați condițiile în care ele au loc și indicați trăsăturile caracteristice pe care v-ați bazat la identificarea substanțelor.

U.R.S.S. 1979

e.10. În șase eprubete se găsesc soluții apoase de  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  și  $\text{Ca(OH)}_2$ . Determinați conținutul fiecărei eprubete. Pentru identificare nu dispuneți decât de soluțiile amintite, eprubete goale și turnesol roșu.

R. P. Ungară 1975

e.11. În 10 eprubete numerotate se găsesc soluții apoase de :  $\text{NaOH}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Pb(NO}_3)_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ . Determinați conținutul fiecărei eprubete fără a utiliza alți reactivi.

R. P. Ungară 1975

e.12. În 12 eprubete numerotate se găsesc soluții apoase ale următoarelor substanțe :  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaI}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{AgNO}_3$  și  $\text{NaOH}$ . Indicați în ce mod se poate determina conținutul fiecărei eprubete fără a utiliza nici o altă substanță ajutătoare. Exprimați concluziile prin ecuații chimice.

R. S. Cehoslovacă 1977

e.13. În 12 eprubete sînt soluții apoase ale următoarelor săruri :  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Pb(NO}_3)_2$ ,  $\text{Al(NO}_3)_3$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{Cr(NO}_3)_3$ ,  $\text{Hg(NO}_3)_2$ . Dovediți cu ajutorul celor mai puține operațiuni ce fel de substanță se găsește în fiecare eprubetă, folosind soluțiile de mai sus și încă un reactiv suplimentar la alegere. Scrieți ecuațiile reacțiilor pe care le efectuați.

Olimpiada Internațională de Chimie 1973

e.14. Folosind reactivii disponibili dovediți ce fel de substanță conține fiecare din următoarele 6 eprubete :

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  sau  $\text{NaHCO}_3$      $\text{NiCl}_2$  sau  $\text{CuCl}_2$      $\text{AgNO}_3$  sau  $\text{Pb(NO}_3)_2$   
 $\text{ZnCl}_2$  sau  $\text{Al(NO}_3)_3$      $\text{ZnSO}_4$  sau  $\text{KI}$      $\text{NH}_4\text{NO}_3$  sau  $\text{Ba(NO}_3)_2$

Scrieți ecuațiile reacțiilor pe care le efectuați.

Olimpiada Internațională de Chimie 1973

e.15. În 7 eprubete sînt soluții apoase ale următoarelor substanțe :  $\text{NaCl}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Să se identifice conținutul fiecărei eprubete, efectuînd un număr minim de reacții, prin folosirea ca reactivi a soluțiilor de mai sus și a unui singur indicator acido-bazic.

R. D. Germană 1976

e.16. În 6 eprubete sînt soluții apoase transparente de :  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCl}$ , zahăr. Dispuneți de eprubete goale și de un tub de culegere. Determinați conținutul fiecărei eprubete.

R. P. Ungară 1970



e.17. În 10 eprubete numerotate se găsesc substanțele următoare :  $\text{KCl}$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  și  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ . Să se identifice conținutul fiecărei eprubete fără a folosi alți reactivi.

Olimpiada Internațională de Chimie 1979

e.18. 8 eprubete numerotate conțin soluții de  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$  și  $\text{CaCl}_2$ . Utilizând numai aceste soluții ca reactivi, determinați conținutul fiecărei eprubete. Scrieți ecuațiile reacțiilor și descrieți condițiile în care se produc. Pe ce trăsături caracteristice v-ați bazat la identificarea substanțelor ?

U.R.S.S. 1979

e.19. În 10 eprubete se găsesc soluții de :  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{NH}_4\text{I}$ . Propuneți un plan în etape de determinare a conținutului fiecărei eprubete. Dacă analiza nu poate avea loc fără a apela la folosirea altor reactivi, numiți reactivii și aparatura necesară pentru lucrare. Planul trebuie să conțină ecuațiile reacțiilor utilizate.

Olimpiadă U.R.S.S.

e.20. Este posibil ca, utilizând numai un reactiv chimic, să deosebim soluțiile apoase de sulfat de : argint, potasiu, magneziu, calciu, aluminiu și amoniu ? Cum se face acest lucru ? Dacă este imposibil, indicați reactivii suplimentari necesari și descrieți metoda de analiză. Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice corespunzătoare.

Olimpiadă U.R.S.S.

e.21. În 5 eprubete se află soluții diluate de sulfat, carbonat, clorit, bromit și iodit de sodiu. Se pot diferenția aceste substanțe fără a apela la reactivi suplimentari ? Stabiliți cantitatea minimă a reactivilor suplimentari necesari pentru desfășurarea analizei. Scrieți ecuațiile tuturor reacțiilor utilizate și arătați indiciile caracteristice pe care le folosiți în desfășurarea analizei.

Olimpiadă U.R.S.S.

e.22. Folosind reactivii din laborator și aparatele puse la dispoziție, determinați substanța din fiecare cele 10 eprubete numerotate. Să se scrie ecuațiile principale ale reacțiilor ce v-au condus la determinare. (Pentru reacțiile petrecute în soluție se vor scrie prescurtat reacțiile ionice).

Notă : Substanțele au fost :  $\text{Zn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  și  $\text{HOOC}-\text{COOH}$ .

Probă experimentală O.I.Ch. 1972

e.23. În 4 vase se află 4 substanțe diferite. În cursul analizei, un chimist a stabilit că aceste substanțe aparțin cationilor  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^{2+}$  sau  $\text{K}^+$ , iar al doilea chimist a descoperit că aceste combina-

ții pot fi suflați, cloruri sau carbonați. Propuneți un plan amănunțit de determinare a conținutului fiecăruia din vase, pentru a se determina exact ce compus se află în ele. Scrieți ecuațiile necesare pentru obținerea răspunsului.

Olimpiadă U.R.S.S.

R. Cationi :  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ . Anioni :  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ . În principiu, cele 4 vase pot conține  $5 \cdot 3 = 15$  substanțe, corespunzător tuturor combinațiilor posibile între cationii și anionii găsiți. Substanțele se pot împărți în două grupe : solubile sau insolubile în apă. Dacă substanța este solubilă, urmează să o căutăm printre  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ , și sărurile alcaline. Se determină cationii prin culoarea flăcării :  $\text{Ca}^{2+}$  — roșu-cărămiziu,  $\text{Ba}^{2+}$  — galben-verzui,  $\text{Na}^+$  — roșu și  $\text{K}^+$  — violet. Magneziul se pune în evidență prin precipitare ca hidroxid. Se determină  $\text{CO}_3^{2-}$  prin efervescenta la tratarea cu  $\text{HCl}$ , iar  $\text{SO}_4^{2-}$  cu soluție de  $\text{BaCl}_2$ . Anionul  $\text{Cl}^-$  se determină cu  $\text{AgNO}_3$ , numai după descoperirea carbonaților și sulfatilor, care pot da de asemenea precipitate cu sarea de  $\text{Ag}^+$ . Dacă substanța este insolubilă, ea poate fi un sulfat sau un carbonat de Ba, Ca sau Mg. Se determină  $\text{CO}_3^{2-}$  cu  $\text{HCl}$ . Sulfatii, insolubili în  $\text{HCl}$ , sînt solubilizați prin fierbere cu sodă (trec în carbonați) și apoi dizolvare în  $\text{HCl}$ . Se urmează apoi determinarea cationilor din clorurile solubile după cum s-a descris mai sus.

e.24. La analiza preliminară a 4 substanțe necunoscute, s-a stabilit că ele pot aparține metalelor K, Mg, Zn, Cu sau Ba. Pe de altă parte, combinațiile analizate pot fi cloruri, bromuri, carbonați, sulfati sau hidroxizi. Propuneți un plan amănunțit de determinare a fiecăreia dintre substanțele posibile, pentru a obține un răspuns unic (care anume din compuși se află în fiecare vas). Scrieți ecuațiile reacțiilor de reducere a ionilor utilizate de dvs. în analiză.

Olimpiadă U.R.S.S.

R. În principiu, în cele 4 vase se pot găsi 25 combinații, sau, ținînd cont de valența variabilă a cuprului, 27 de substanțe (carbonatul, sulfatul și hidroxidul de Cu (I) nu sînt stabile). După aspectul exterior — culoare — se deosebesc ușor combinațiile de Cu(II) ( $\text{CuSO}_4$  anhidru nu este colorat, dar prin dizolvare în apă formează o soluție albastră). După solubilitatea în apă se pot împărți combinațiile în solubile și insolubile. Dintre combinațiile solubile se determină  $\text{KOH}$  prin măsurarea  $\text{pH}$ -ului (hîrtie de turnesol sau fenolftaleină).  $\text{K}_2\text{CO}_3$  are în soluție, datorită hidrolizei tot un  $\text{pH}$  bazic. Se deosebește  $\text{K}_2\text{CO}_3$  de  $\text{KOH}$  prin reacția cu  $\text{HCl}$ . Se determină prezența cationilor  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  prin culoarea flăcării.  $\text{Mg}^{2+}$  și  $\text{Zn}^{2+}$  se deosebesc prin reacția cu hidroxizi alcalini. Anionii sărurilor solubile se determină ca în problema precedentă. Dintre sărurile insolubile se determină ușor prezența hidroxizilor și a carbonaților. Se determină  $\text{BaSO}_4$  prin insolubilitatea sa în



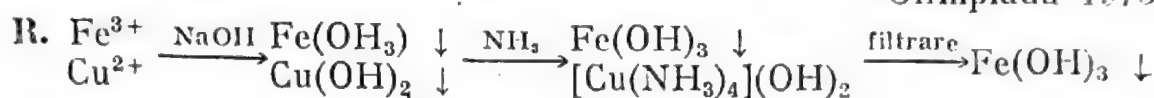
acizi. Sărurile de Cu (I) se deosebesc ușor prin culoarea în  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrat sau prin oxidare în soluție apoasă amoniacală.

25. Propuneți o metodă de separare în componente a unui aliaj format din aur, argint și cupru.

R. Se tratează aliajul cu  $\text{HNO}_3$  concentrat, care dizolvă numai Cu și Ag. Se filtrează, iar din filtrat se precipită  $\text{Ag}^+$  cu  $\text{Cl}^-$ . Se filtrează din nou și în filtrat rămâne  $\text{Cu}^{2+}$ .

e.26. Propuneți un procedeu de separare a ionilor  $\text{Fe}^{3+}$  și  $\text{Cu}^{2+}$ .

Olimpiadă 1973



e.27. Propuneți o metodă de separare în elemente a unui aliaj de aluminiu, fier și cupru.

R. Se dizolvă aluminiul prin tratare cu hidroxizi alcalini. Reziduul rămas este tratat cu  $\text{HCl}$ , care dizolvă numai Fe.

e.28. Să se separe un amestec format din  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ , Cu și  $\text{SiO}_2$ . Să se determine conținutul în  $\text{CaCl}_2$ .

U.R.S.S. 1972

R. Se tratează cu  $\text{HCl}$  în exces și după încetarea degajării de gaz se filtrează. Filtratul, care conține  $\text{Ca}^{2+}$  și  $\text{Na}^+$ , se tratează cu  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , care precipită numai  $\text{Ca}^{2+}$ . Se filtrează, iar precipitatul rămas pe filtru se calcinează la  $300^\circ\text{C}$  ( $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ) sau  $600^\circ\text{C}$  ( $\text{CaCO}_3$ ). Din masa precipitatului cântărit se determină cantitatea de  $\text{CaCl}_2$  din amestecul inițial. După tratarea cu  $\text{HCl}$ , mai rămâne un amestec solid format din Cu și  $\text{SiO}_2$ . Acesta se tratează cu  $\text{HNO}_3$  concentrat la cald, care dizolvă numai Cu. Mersul analizei este redat succint prin tabelul de mai jos (precipitatele formate sînt subliniate).

Tabelul 13

$\text{CaCl}_2$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	Cu	$\text{SiO}_2$
+HCl			
$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{Cu} \downarrow$	$\text{SiO}_2 \downarrow$
+ $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$		+HNO <sub>3</sub>	
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \downarrow$	$\text{Na}^+$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{SiO}_2 \downarrow$
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \xrightarrow{\text{calcinare}} \begin{cases} \xrightarrow{300^\circ\text{C}} \text{CaC}_2\text{O}_4 \\ \xrightarrow{600^\circ\text{C}} \text{CaCO}_3 \end{cases}$			



**e.29.** Folosind reactivii de pe masă, separați componentele amestecului format din Zn, Cu, Pb și Fe și determinați compoziția procentuală a plumbului și fierului în acest amestec.

U.R.S.S. 1972

**e.30.** Folosind reactivii pe care îi aveți la dispoziție, separați un amestec format din iod, bioxid de siliciu, clorură de sodiu, oxid de zinc și sulfat de fier (III). Determinați cantitățile de bioxid de siliciu și sulfat de fier (III) din amestec.

U.R.S.S. 1972

**e.31.** Propuneți schema după care se pot separa KBr, KI și KCl, aflate în amestec într-o soluție, precum și pentru obținerea lor în stare pură. Ce reactivi sînt necesari?

R. P. Bulgaria 1972

**e.32.** În 3 eprubete numerotate se găsesc următoarele amestecuri :  
— varianta A :  $\text{ZnSO}_4$  și  $\text{NaBr}$  ;  $\text{CaCl}_2$  și  $\text{NaNO}_3$  ;  $\text{MgSO}_4$  și  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ;  
— varianta B :  $\text{AlCl}_3$  și  $\text{KBr}$  ;  $\text{BaCl}_2$  și  $\text{NaNO}_3$  ;  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  și  $\text{ZnCl}_2$ .

Propuneți un plan amănunțit de determinare : a) care din variantă vă este propusă ; b) care din amestecuri se găsește în fiecare eprubetă. Planul trebuie alcătuit pe etape, conținând ecuațiile reacțiilor care au loc și încheindu-se cu enumerarea reactivilor, soluțiilor, vaselor și aparaturii necesare pentru lucrare.

Olimpiadă U.R.S.S.

**e.33.** În 3 eprubete numerotate se află următoarele amestecuri :  
— varianta A :  $\text{KNO}_3$  și  $\text{MgCl}_2$  ;  $\text{K}_2\text{CO}_3$  și  $\text{ZnSO}_4$  ;  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  și  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ;  
— varianta B :  $\text{NaNO}_3$  și  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ;  $\text{KCl}$  și  $\text{MgSO}_4$  ;  $\text{NH}_4\text{Cl}$  și  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ .

Propuneți un plan amănunțit de determinare : a) care din variante vi se propune ; b) ce substanțe se găsesc în fiecare eprubetă. Planul trebuie să fie alcătuit succesiv, conținând ecuațiile reacțiilor necesare și încheindu-se cu reactivii, soluțiile, vasele și aparatura necesară pentru lucrare.

Olimpiadă U.R.S.S.

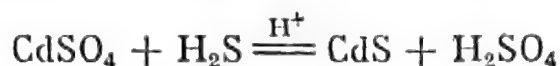
\*  
\*   \*

**34.** În  $50 \text{ cm}^3$  soluție se găsește dizolvată o cantitate oarecare de sulfat al unui metal divalent  $\text{MeSO}_4$ . După acidularea soluției cu  $10 \text{ cm}^3$  soluție de HCl, se precipită integral ionii  $\text{Me}^{2+}$  cu  $\text{H}_2\text{S}$  sub forma a  $0,7225 \text{ g}$  precipitat galben. Să se calculeze normalitatea soluției inițiale de  $\text{MeSO}_4$ . După efectuarea precipitării, măsurîndu-se pH-ul soluției, s-a găsit valoarea zero.

a) care este concentrația ionilor  $H_3O^+$  la care s-a făcut precipitarea ? b) care este molaritatea soluției de HCl folosită pentru acidulare ? c) cunoscându-se densitatea soluției folosite de HCl,  $\rho = 1,082 \text{ g/cm}^3$ , să se calculeze concentrația procentuală a acesteia.

Probă de selecție pentru O.I.Ch. 1972

R. Sulfura de culoare galbenă, precipitată în mediu acid, este CdS. Sulfatul este deci  $CdSO_4$  :



Se obțin  $\frac{0,7225}{144,5} = 5 \cdot 10^{-3}$  moli CdS. Deci în  $50 \text{ cm}^3$  soluție inițială au fost  $5 \cdot 10^{-3}$  moli  $CdSO_4$  ( $10 \cdot 10^{-3}$  vali  $CdSO_4$ ). Rezultă

$$c_N = 10 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{1000}{50} = 0,2 \text{ vali/l.}$$

a)  $pH = -\lg[H^+] = 0$  ;  $[H^+] = 1 \text{ mol/l}$

b) neglijând variațiile de volum la amestecare, rezultă că volumul total al soluției este  $50 + 10 = 60 \text{ cm}^3$ . Ionii  $H_3O^+$  se obțin prin disocierea  $H_2SO_4$  și a HCl, pe care-i considerăm în aceste condiții complet disociați ( $\alpha = 1$ ). Din  $5 \cdot 10^{-3}$  moli  $CdSO_4$  se obțin  $5 \cdot 10^{-3}$  moli  $H_2SO_4$  care dau naștere la  $2 \cdot 5 \cdot 10^{-3}$  moli  $H_3O^+$ . Dacă  $c_M$  este concentrația molară a HCl, în  $10 \text{ cm}^3$  de soluție de HCl vor fi :  $10 \cdot \frac{c_M}{1000} = 10^{-2} \cdot c_M$  moli HCl ( $10^{-2} \cdot c_M$  moli  $H_3O^+$ ). În  $60 \text{ cm}^3$  soluție acidă sînt deci :  $(10 \cdot 10^{-3} + 10^{-2} \cdot c_M)$  moli  $H_3O^+$ . Rezultă :

$$[H_3O^+] = \frac{1000}{60} \cdot 10^{-2}(1 + c_M) = 1 ; c_M = 5 \text{ moli/l}$$

$$c) c_p = \frac{Mc_M}{10 \cdot \rho} = 16,86\%.$$

e.35. Într-un pahar Berzelius ce conține  $20 \text{ cm}^3$  soluție 3% de acid oxalic ( $\rho = 1,023 \text{ g/cm}^3$ ) se adaugă dintr-o biuretă, picătură cu picătură, sub continuă agitare, NaOH (în prezența metiloranjului). Virajul indicatorului are loc cînd s-au adăugat  $10,2 \text{ cm}^3$  soluție 5% de NaOH ( $\rho = 1,06 \text{ g/cm}^3$ ). Determinați echivalentul-gram al acidului oxalic.

$$R. 20 \cdot 1,023 \cdot \frac{3}{100} = 0,6138 \text{ g acid oxalic sînt neutralizați deci de}$$

$$102 \cdot 1,06 \cdot \frac{5}{100} = 0,5406 \text{ g NaOH.}$$

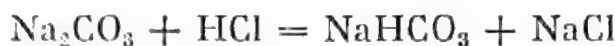
$$\frac{E_{ac \cdot oxalic}}{E_{NaOH}} = \frac{0,6138}{0,5406} ; E_{ac \cdot oxalic} = 40 \cdot \frac{0,6138}{0,5406} = 45,41$$

36. Se prepară 250 cm<sup>3</sup> soluție de sodă anhidră ce conține urme de NaHCO<sub>3</sub>. 25 cm<sup>3</sup> din această soluție consumă la titrarea în prezența fenolftaleinei 11,2 cm<sup>3</sup> soluție 1 N de HCl. Aceeași cantitate de soluție consumă 24,5 cm<sup>3</sup> soluție 1 N de HCl, în prezența metiloranului. Calculați conținutul de NaHCO<sub>3</sub> din sodă.

R. P. Ungară 1975

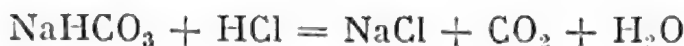
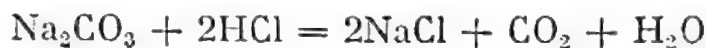
R. În 25 cm<sup>3</sup> soluție sînt  $x$  moli Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> și  $y$  moli NaHCO<sub>3</sub>.

a) carbonatul se titrează cu HCl în prezența fenolftaleinei (sub agitare ușoară) pînă la bicarbonat :



$$x = 11,2 \cdot \frac{1}{1000} = 11,2 \cdot 10^{-3} \quad (1)$$

b) amestecul de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> și NaHCO<sub>3</sub> se titrează în prezența metiloranului la acid carbonic, care se îndepărtează prin fierbere :



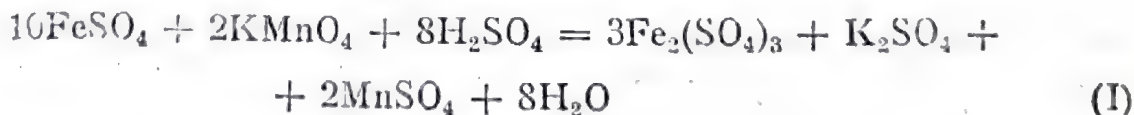
$$2x + y = \frac{34,5 \cdot 1}{1000} \quad (y = 2,1 \cdot 10^{-3}) \quad (2)$$

Soda conține deci :  $\text{NaHCO}_3 \% = \frac{84y}{106x + 84y} \cdot 100 = 12,93$ .

37. După acidulare, se titrează 25 cm<sup>3</sup> de soluție de FeSO<sub>4</sub> și Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> cu 18 cm<sup>3</sup> soluție 0,1 N de KMnO<sub>4</sub>. Se reduce în întregime Fe<sup>3+</sup> din 25 cm<sup>3</sup> de soluție cu amalgam de zinc, apoi se titrează cu 32,5 cm<sup>3</sup> soluție 0,1 N de KMnO<sub>4</sub>. Calculați cîte grame de FeSO<sub>4</sub> și Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> sînt dizolvate într-un litru de soluție.

R. P. Ungară 1975

R. În 25 cm<sup>3</sup> soluție sînt  $x$  moli FeSO<sub>4</sub> și  $y$  moli Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Ionul Fe<sup>2+</sup> este titrat cu KMnO<sub>4</sub> în mediu sulfuric :



Pentru titrare se folosesc  $18 \cdot \frac{0,1}{1000} = 18 \cdot 10^{-4}$  vali KMnO<sub>4</sub>, adică  $\frac{18 \cdot 10^{-4}}{5}$  moli, deoarece în reacție Mn<sup>7+</sup> cedează 5 electroni  $E_{\text{KMnO}_4} = \frac{158}{5}$ . Rezultă :

$$x = \frac{10}{2} \cdot \frac{18 \cdot 10^{-4}}{5} = 18 \cdot 10^{-4} \quad (1)$$



Pentru determinarea fierului total din soluție se reduce complet  $\text{Fe}^{3+}$  cu amalgam de zinc :  $\text{Fe}^{3+} \xrightarrow{\text{Zn(Hg)} + \text{H}^+} \text{Fe}^{2+}$   
 $\text{Fe}^{2+}$  este titrat apoi după ecuația (I) :

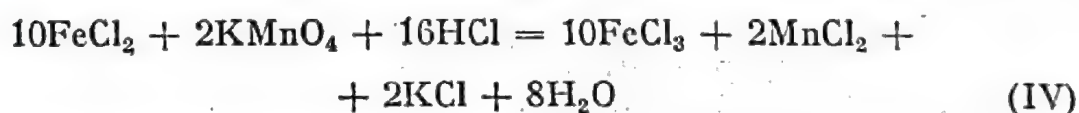
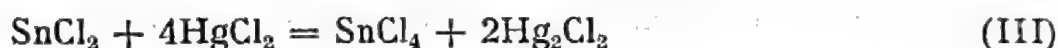
$$x + y = \frac{10}{2} \cdot \frac{32,6 \cdot 10^{-4}}{5} = 32,6 \cdot 10^{-4} ; (y = 14,6 \cdot 10^{-4}) \quad (2)$$

Într-un litru soluție sînt deci  $112x \cdot \frac{1000}{25} = 10,94 \text{ g FeSO}_4$  și

$$400y \cdot \frac{1000}{25} = 23,36 \text{ g Fe}_2(\text{SO}_4)_3.$$

38. O cantitate de 0,25 g hematită fin pulverizată este atacată de HCl în exces. Soluția obținută se tratează picătură cu picătură cu  $\text{SnCl}_2$ , iar excesul de  $\text{SnCl}_2$  este eliminat cu  $\text{HgCl}_2$ . După ce se adaugă  $\text{MnSO}_4$  și  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , se titrează cu 25,6 cm<sup>3</sup> soluție 0,1 N de  $\text{KMnO}_4$ . Care este conținutul procentual de fier al hematitei ? ( $A_{\text{Fe}} = 55,85$ ).

R. S. România 1974



În ultima reacție, echivalentul-gram al  $\text{KMnO}_4$  este  $E_{\text{KMnO}_4} = \frac{M}{5}$ .

În 25,6 cm<sup>3</sup> soluție 0,1 N de  $\text{KMnO}_4$  sînt  $25,6 \cdot \frac{0,1}{1000} = 25,6 \cdot 10^{-4}$  vali

$\text{KMnO}_4 \left( \frac{25,6 \cdot 10^{-4}}{5} \text{ moli} \right)$ . Această cantitate de  $\text{KMnO}_4$  reacționează con-

form reacției (IV) cu  $\frac{10}{2} \cdot \frac{25,6}{5} \cdot 10^{-4}$  moli  $\text{FeCl}_2$ , în componența cărora intră  $25,6 \cdot 10^{-4}$  at-g Fe. Hematita conține deci :

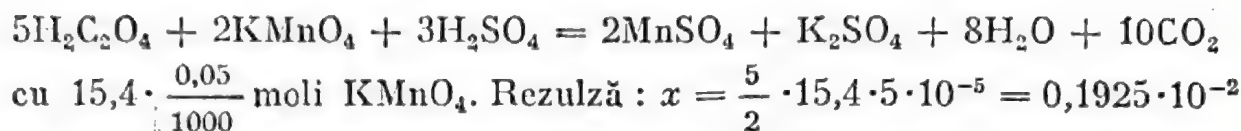
$$\text{Fe} \% = \frac{55,85 \cdot 25,6 \cdot 10^{-4}}{0,25} \cdot 100 = 57,19.$$

39. Se adaugă 10 g de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  la 50 g apă și se agită pînă ce soluția devine saturată. Se filtrează și se cîntăresc 10 cm<sup>3</sup> de filtrat găsindu-se 10,42 g. Se iau apoi 2 cm<sup>3</sup> din soluția saturată clară și, după ușoară încălzire și adăugare de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , se titrează cu 15,4 cm<sup>3</sup> soluție 0,05 M de  $\text{KMnO}_4$ , pînă ce culoarea soluției rămîne roz pal timp de 1 min.

a) calculați solubilitatea acidului oxalic anhidru în apă la temperatura de 20°C. b) calculați câte grame de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  nu s-au dizolvat când echilibrul de solubilitate a fost atins.

R. P. Ungară 1957

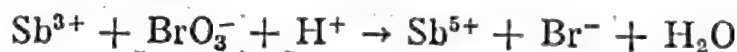
R. În 2 cm<sup>3</sup> soluție saturată (2,084 g) sînt  $x$  moli  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ce sînt titrați conform reacției :



În 2,084 g soluție saturată sînt  $90 \cdot x$  moli  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  și  $(2,084 - 90x)$  g apă. La 100 g apă revin deci :  $s = \frac{90x \cdot 100}{2,084 - 90x} = 9,237$  g  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

b) 50 g apă dizolvă  $y$  moli  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Soluția saturată astfel formată conține  $(50 + 2 \cdot 18y)$  g apă și  $90y$  g  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Solubilitatea este deci :  $s = \frac{90y \cdot 100}{50 + 36y}$ , de unde  $y = \frac{50s}{9000 - 36s} = 53,285 \cdot 10^{-3}$ . Nu s-au dizolvat  $10 - 126y = 3,286$  g  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

40. Se trece în soluție (se dizolvă) 1 g de aliaj Pb-Sb și se precipită plumbul prin adăugarea de sulfat. Stibiul se determină prin adăugarea a 27,40 cm<sup>3</sup> soluție 0,02 M de  $\text{KBrO}_3$ , după ecuația de completat următoare :



Determinați compoziția aliajului.

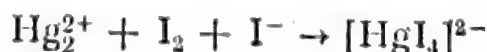
R. P. Ungară 1975

R. În 1 g aliaj sînt  $x$  at-g de Sb, pentru titrarea căroră



se folosesc  $27,4 \cdot \frac{0,02}{1000} = 54,8 \cdot 10^{-5}$  moli  $\text{BrO}_3^-$ . Rezultă  $x = 3 \cdot 54,8 \cdot 10^{-5} = 164,4 \cdot 10^{-5}$ . Aliajul conține deci  $\text{Sb}\% = \frac{122 \cdot x}{1} \cdot 100 = 20,05$  și restul Pb.

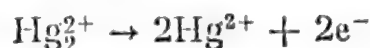
41. Se prepară o soluție de  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  de concentrație 0,05 M. S-a lăsat soluția în repaus cîtva timp, apoi s-a controlat conținutul în  $\text{Hg}^{2+}$  al soluției. Pentru aceasta s-au tratat 20 cm<sup>3</sup> soluție cu 25 cm<sup>3</sup> soluție 0,05 M de iod în KI :



Se decolorează excesul de iod cu 30 cm<sup>3</sup> soluție 0,02 M de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Care sînt concentrațiile ionilor Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> și Hg<sup>2+</sup> în soluție? Ce procent de Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> a fost oxidat?

R. P. Ungară 1975

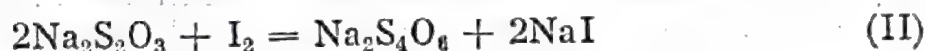
R. În timp, soluțiile sărurilor mercurului monovalent se oxidează parțial:



Din cei 0,05 moli/l ioni Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> ai soluției,  $x$  moli/l se oxidează la Hg<sup>2+</sup>, iar soluția mai conține  $y$  moli Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>:

$$x + y = 0,05 \quad (1)$$

Ionul Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> se titrează conform ecuațiilor:



În reacția (I) s-au folosit:  $25 \cdot \frac{0,05}{1000} - 30 \cdot \frac{0,02}{1000} \cdot \frac{1}{2} = 95 \cdot 10^{-5}$  moli I<sub>2</sub>.

Rezultă relația:

$$\frac{20}{1000} x = 95 \cdot 10^{-5} \quad (2)$$

$$x = 47,5 \cdot 10^{-3} \text{ moli/l}; \quad y = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ moli/l.}$$

S-au oxidat:  $\frac{2,5 \cdot 10^{-3}}{0,05} \cdot 100 = 5\%$  din ionii Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> inițiali.

42. Se prepară 1.000 cm<sup>3</sup> de soluție dizolvînd 5 g de sulfat de aluminiu cristalizat. Se iau 10 cm<sup>3</sup> din această soluție și se precipită cantitativ ionul Al<sup>3+</sup> sub formă de AlAsO<sub>4</sub>. După filtrare și spălare, se dizolvă precipitatul în HCl și se adaugă KI la această soluție:



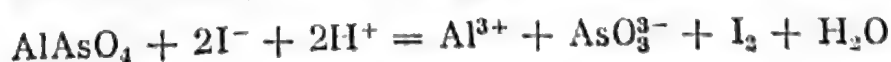
Culoarea specifică a iodului dispare după adăugarea a 30 cm<sup>3</sup> soluție 0,1 N de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:



Calculați numărul de molecule de apă cu care cristalizează Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

R. P. Ungară 1975

R. În 100 cm<sup>3</sup> soluție sînt 0,5 g ( $x$  moli) hidrat Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ·  $n$ H<sub>2</sub>O





Cum două molecule de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  cedează 2 electroni (pentru o moleculă revenind un electron), rezultă că normalitatea soluției de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  este egală cu molaritatea ei:  $E_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = M_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ . Conform reacțiilor avem:



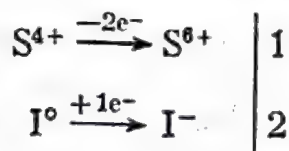
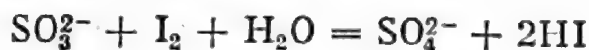
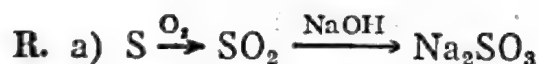
$$x = \frac{1}{4} \cdot 30 \cdot \frac{0,1}{1000} = 7,5 \cdot 10^{-4}$$

100  $\text{cm}^3$  soluție conțin  $x(342 + 18n) = 0,5 \text{ g } \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Se obține  $n = 18,03 \simeq 18$ . ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ).

43. Pentru a determina conținutul în sulf al oțelului s-a ars o probă de 20,73 g oțel într-un curent de oxigen, într-un cuptor electric. Gazele finale au fost absorbite de o baterie de spălătoare cu soluții 1 N de NaOH. Conținutul spălătoarelor a fost trecut cantitativ într-o fiolă cotată de 1 000  $\text{cm}^3$ , neutralizat cu soluție 1 N de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  și completat cu apă distilată pînă la 1 000  $\text{cm}^3$ . O probă de 100  $\text{cm}^3$  din această soluție a fost titrată în prezența amidonului pînă la colorație albastră, utilizînd 3,35  $\text{cm}^3$  soluție 0,01125 N de iod în KI. a) scrieți ecuațiile reacțiilor care se desfășoară în timpul dozării sulfului, admitînd că sulful nu se oxidează decît pînă la  $\text{SO}_2$ ; b) calculați procentul de sulf din oțel.

R. P. Polonă 1978



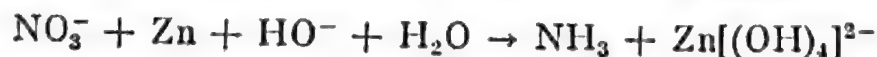
$$(E_{\text{Iod}} = M_{\text{Iod}})$$

În 20,73 g oțel sînt  $x$  moli S. Din stoechiometria proceselor rezultă:  
 $\text{S} \leftrightarrow \text{I}_2$

$$\frac{100}{1000} \cdot x = 3,35 \cdot \frac{0,01125}{1000}; \quad x = 37,6875 \cdot 10^{-5}$$

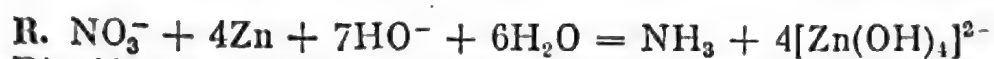
$$\text{Oțelul conține: } \text{S}\% = \frac{32x}{20,73} \cdot 100 = 58,175 \cdot 10^{-3}$$

44. Se dă o soluție de  $\text{KNO}_3$  cu un conținut necunoscut în  $\text{KNO}_3$ . Se iau 10 g din această soluție și se reduce ionul  $\text{NO}_3^-$  cu Zn în mediu alcalin după ecuația, care trebuie completată, următoarea:



Amoniacul produs în reacție se absoarbe în 60 cm<sup>3</sup> soluție 0,5 N de HCl, iar excesul de acid se neutralizează cu 40 cm<sup>3</sup> soluție 0,25 N de KOH. Determinați concentrația molară a soluției de KNO<sub>3</sub>.

R. P. Ungară 1975



Din 10 g de soluție s-au obținut  $(60 \cdot 0,05 - 40 \cdot 0,25)10^{-3} = 20 \cdot 10^{-3}$  moli NH<sub>3</sub> ce provin din  $20 \cdot 10^{-3}$  moli KNO<sub>3</sub> ( $101 \cdot 20 \cdot 10^{-3} = 2,02$  g).  
 10 g soluție conțin  $20 \cdot 10^{-3}$  moli KNO<sub>3</sub> și  $10 - 2,02 = 7,98$  g apă.  
 La 1 000 g apă din această soluție revin :  $c_m = \frac{20 \cdot 10^{-3} \cdot 1\,000}{7,98} = 2,5062$  moli KNO<sub>3</sub>.

## 24. Identificarea substanțelor pe baza reacțiilor lor caracteristice

1. Pentru determinarea formulei unui compus anorganic gazos, ce nu conține sulf, acesta s-a încălzit puternic pentru a se descompune în elementele componente și a fost trecut apoi prin tuburi ce conțin metale încălzite la roșu. După răcire, se observă o mărire a masei tuburilor ce conțineau, în ordine, Ag, Cu și Ca. Propuneți o formulă posibilă a compusului.

R. Argintul se combină cu halogenii, cuprul cu oxigenul, iar calciul formează nitrura. Deci substanța analizată conține halogeni, oxigen și azot. Poate fi vorba, de exemplu de o halogenură de nitrozil: NOCl, NOBr.

2. O cantitate de 0,6 g dintr-un azotat anhidru pur este redus cu un aliaj de aluminiu în mediu alcalin, iar amoniacul format este absorbit în 20 cm<sup>3</sup> soluție 0,5 N de HCl. Excesul de acid este titrat cu 8,13 cm<sup>3</sup> soluție 0,5 N de NaOH. Indicați ce nitrat a fost folosit.

R. D. Germană 1976



Amoniacul degajat este titrat cu  $(20 - 8,13) \cdot \frac{0,5}{1000} = 5,935 \cdot 10^{-3}$  vali HCl. Din reacție s-au obținut deci  $5,935 \cdot 10^{-3}$  moli NH<sub>3</sub> ce provin din  $5,935 \cdot 10^{-3}$  moli NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ( $\approx 368 \cdot 10^{-3}$  g). Formula azotatului inițial este Me(NO<sub>3</sub>)<sub>x</sub> și este format din  $368 \cdot 10^{-3}$  g NO<sub>3</sub><sup>-</sup> și  $0,6 - 368 \cdot 10^{-3} = 232 \cdot 10^{-3}$  g metal. Se poate scrie:

$$\frac{E_{\text{Me}}}{E_{\text{NO}_3^-}} = \frac{E_{\text{Me}}}{62} = \frac{232 \cdot 10^{-3}}{368 \cdot 10^{-3}}; E_{\text{Me}} \cong 39.$$

Me este K iar formula azotatului este KNO<sub>3</sub>.

3. Un metal necunoscut formează un hexacloroplatinat insolubil. Prin calcinarea a 1 g din această sare se obține un reziduu solid. Acesta se tratează cu apă caldă și mai rămân 0,4012 g rest insolubil în acizi sau alcalii. Care este metalul care formează sarea? Scrieți ecuația reacției chimice care are loc și dați toate explicațiile necesare.



R. Hexacloroplatinatii conțin ionul complex  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ . Reziduul insolubil în acizi și baze este evident platina. 0,4012 g Pt intră în componența a  $\frac{408}{195} \cdot 0,4012 = 0,8395$  g  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ . Masa metalului din hexacloroplatinat se determină prin diferență:  $1 - 0,8395 = 0,1605$  g. Anionul  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  fiind divalent, va avea echivalentul-gram egal cu  $\frac{408}{2} = 204$  g. Se scrie legea echivalenților:

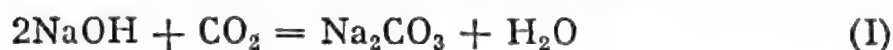
$$\frac{E_{\text{Me}}}{204} = \frac{0,1605}{0,8395}, \quad E_{\text{Me}} = 38,95 \approx 39 \quad (\text{Me} = \text{K})$$



4. 6 g dintr-o anumită substanță X s-au ars în atmosferă de oxigen. Producții rezultate din combustie sînt complet absorbiți în 38,57 cm<sup>3</sup> soluție 37% de NaOH ( $\rho = 1,40$  g/cm<sup>3</sup>). Conținutul de hidroxid alcalin în soluția formată astfel este de două ori mai mic decît în soluția inițială. Soluția finală poate lega chimic 11,2 l de CO<sub>2</sub> (c.n.). Ce substanță a fost arsă?

U.R.S.S. 1979

R. În soluția inițială sînt  $38,57 \cdot 1,40 \cdot \frac{37}{100} = 19,979 \approx 20$  g NaOH (0,5 moli). Hidroxidul de sodiu poate reacționa cu CO<sub>2</sub> după ecuațiile:



Soluția finală poate lega 11,2 l CO<sub>2</sub> (0,5 moli), deci poate conține între 0,5 moli NaOH — conform reacției (II) — și 1,0 moli NaOH — conform reacției (I). Este evident că masa de NaOH din soluția finală nu poate fi mai mare decît cea din soluția inițială, prin urmare în soluția finală sînt 0,5 moli NaOH: producții rezultate prin ardere nu reacționează deci cu NaOH. Scăderea conținutului procentual al NaOH în soluția finală se explică prin mărirea (dublarea) masei soluției (prin absorbția în apă a produselor de ardere).

Masa soluției inițiale =  $38,57 \cdot 1,40 = 53,998 \approx 54$  g.

Producții de combustie cîntăresc de asemenea 54 g, din care: 54 — 6 = 48 g reprezintă cantitatea de oxigen consumată. Se poate scrie:

$$\frac{E_{\text{X}}}{E_{\text{O}}} = \frac{E_{\text{X}}}{8} = \frac{6}{48} \quad E_{\text{X}} = 1$$

Substanța X nu poate fi decît hidrogenul.

5. 2,7 g de substanță compusă din trei elemente a fost tratată cu clor gazos. În urma acestui proces a rezultat un amestec de cloruri metalice și s-au eliberat 4,48 l HCl (c.n.). Determinați formula acestei substanțe, cunoscând că unul din elementele componente este un metal al cărui conținut în substanță este de 42,59 % iar în clorura sa de 39,32 %.

U.R.S.S. 1979

R. Formarea HCl în producții de clorurare indică prezența hidrogenului în compusul inițial. În  $\frac{4,48}{22,4} = 0,20$  moli HCl sînt 0,20 at-g H (0,20 g). Cunoscînd compoziția clorurii formate de unul din metale, se poate determina echivalentul acestuia :

$$\frac{E_{\text{Me}}}{E_{\text{Cl}}} = \frac{E_{\text{Me}}}{35,5} = \frac{39,32}{100 - 39,32} \quad E_{\text{Me}} = 23 \quad (\text{Me} = \text{Na})$$

Substanța supusă clorurării conține deci :  $42,52\% \text{ Na}, \frac{0,20}{2,7} \cdot 100 = 7,48\% \text{ H}$  și  $100 - (42,52 + 7,48) = 50,00\% \text{ Me}'$ .

Fie  $\text{Na}_x\text{Me}'_y\text{H}_z$  formula compusului ( $x, y, z \in \mathbb{N}$ ). Rezultă :

$$\frac{23 \cdot x}{42,52} = \frac{A' \cdot y}{50} = \frac{z}{7,48} \quad (1)$$

în care  $A'$  este masa atomică a metalului  $\text{Me}'$ . Evident :

$$A' \in \mathcal{M} \quad (2)$$

Sistemul (1) este echivalent cu următorul :

$$A' = \frac{32 \cdot 50}{42,52} \cdot \frac{x}{y} \approx 27 \cdot \frac{x}{y} = \left(\frac{27}{y}\right) \cdot x \quad (3)$$

$$z = \frac{23 \cdot 7,48}{42,52} x \approx 4x \quad (4)$$

Pentru diferite valori naturale ale lui  $x$  și  $y$  se obțin numai următoarele valori acceptabile pentru  $A'$  ( $A' \in \mathcal{M}$ ).

$$x = 1 ; y = 1 ; z = 4 \quad A' = 27 \quad (\text{Me}' = \text{Al})$$

formula compusului este  $\text{NaAlH}_4$

$$x = 1 ; y = 3 ; z = 4 \quad A' = 9 \quad (\text{Me}' = \text{Be})$$

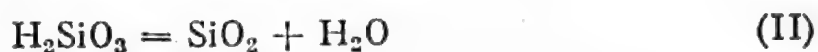
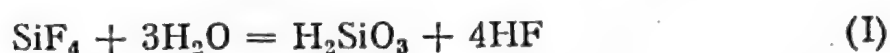
însă compusul cu formula  $\text{NaBe}_3\text{H}_4$  nu există.

Substanța inițială a fost deci  $\text{NaAlH}_4$  — hidrura de sodiu-aluminiu.

6. Prin acțiunea acidului fluorosilicic asupra a 25 g soluție 10% de sare necunoscută X s-a obținut un precipitat gelatinos A. Acesta

prin calcinare formează 1,9463 g rest B solubil în apă și elimină un gaz incolor C, care este prins în apă, soluția evaporată și apoi calcinată. Se obțin 1,0067 g substanță D insolubilă în apă, puțin reactivă. Scrieți ecuațiile tuturor transformărilor descrise și determinați formulele compuşilor X, A, B, C și D.

R. Substanța A este fluorosilicatul metalului care formează sarea X (A conține deci ionul  $\text{SiF}_6^{2-}$ ). La calcinare se degajă  $\text{SiF}_4$  (C) care cu apa dă acidul silicic  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ . La încălzirea  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  se obține silica  $\text{SiO}_2$  (D).



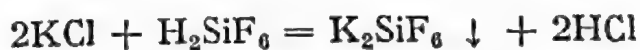
La 1,0067 g  $\text{SiO}_2$  corespund  $\frac{104}{60} \cdot 1,0067 = 1,7449$  g  $\text{SiF}_4$  și respectiv  $\frac{142}{60} \cdot 1,0067 = 2,3825$  g  $\text{SiF}_6^{2-}$  din A. Cantitatea de fluorosilicat A supusă calcinării este:  $m_A = m_B + m_C = 1,9463 + 1,7449 = 3,6912$  g. Sarea A este formată din 2,3825 g anion  $\text{SiF}_6^{2-}$  și  $3,6912 - 2,3825 = 1,3087$  g cation al metalului Me. Rezultă:

$$\frac{E_{\text{Me}}}{E_{\text{SiF}_6^{2-}}} = \frac{E_{\text{Me}}}{\frac{142}{2}} = \frac{1,3087}{2,3825}; \quad E_{\text{Me}} = 39 \quad (\text{Me} = \text{K}).$$

$25 \cdot \frac{10}{100} = 2,5$  g sare X conțin 1,3087 g  $\text{K}^+$  și  $2,5 - 1,3087 = 1,1913$  g anion.

$$\frac{E_{\text{an}}}{E_{\text{K}}} = \frac{E_{\text{an}}}{39} = \frac{1,1913}{1,3087}; \quad E_{\text{an}} \approx 35,5, \text{ ce corespunde clorului. X este deci KCl.}$$

Reacțiile care au loc:



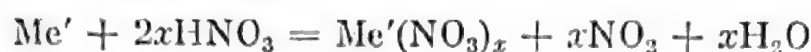
7. Prin acțiunea unei soluții de HCl diluat în exces asupra a 10 g aliaj format de 2 metale, masa acestuia se micșorează cu 2,3 g, eliberându-se astfel 1,12 l gaz (c.n.). Prin dizolvarea a 1 g din reziduul rămas în exces de  $\text{HNO}_3$  concentrat se obțin 0,224 l  $\text{NO}_2$  (c.n.). Ce metale pot forma aliajul? Care este compoziția aliajului și ce se întâmplă în cazul acțiunii  $\text{HNO}_3$  diluat asupra lui?

Olimpiadă U.R.S.S.



R. Aliajul este format din metalele Me (solubil în HCl) și Me'.

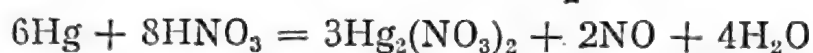
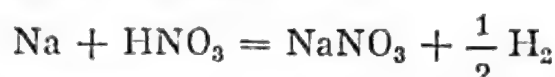
$$\frac{E_{Me}}{11,2} = \frac{2,3}{1,12}, E_{Me} = 23 \quad (Me = Na)$$



$$\frac{A_{Me'}}{22,4 \cdot x} = \frac{E_{Me'}}{22,4} = \frac{1}{0,224}, E_{Me'} = 100, Me' = Hg$$

Aliajul conține:  $Na\% = \frac{2,3}{10} \cdot 100 = 23$ ;  $Hg\% = 77$ .

Cu  $HNO_3$  diluat au loc reacțiile:



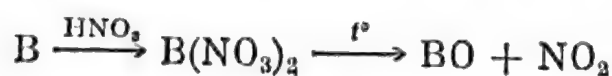
3. 100 g aliaj format din metalele A și B se tratează cu un acid mineral concentrat. Se dizolvă numai componenta B, obținându-se o sare și o anhidridă volatilă. Prin calcinarea sării rezultă 12,5 g oxid de metal divalent și se degajă aceeași anhidridă volatilă. Componenta A, nedizolvată în acid, este calcinată la  $1000^\circ C$  cu cărbune, în absența aerului. Prin hidroliza topiturii răcite, se obțin 56 l  $CH_4$  (c.n.). Se cere: a) care sînt cele două metale care intră în compoziția aliajului? b) care este acidul mineral folosit? c) să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice care au loc; d) care este compoziția procentuală a aliajului?

R. S. România 1974

R. Reacția de dizolvare a metalului B în acid concentrat cu degajare de anhidridă, dovedește că metalul este în urma H în seria de activitate, iar acidul are caracter oxidant, ( $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$  etc.). A nu se dizolvă în acid, explicația putînd fi: 1) A este un metal nobil (ipoteză infirmată de reacția lui cu carbonul); 2) A este un metal ce se pasivizează în contact cu acidul concentrat. Pe de altă parte, dintre carburile metalice (topirea lui A cu carbon) numai  $Al_4C_3$  și  $Be_2C$  formează prin hidroliză  $CH_4$  (conțin ionul  $C^{4-}$ ). În ambele cazuri,  $A = Al$  sau  $A = Be$ , acidul pasivizant este  $HNO_3$  concentrat.



Aliajul conține  $4 \cdot 27 \cdot \frac{56}{22,4} = 90$  g Al (90%) și 10 g metal B (10%).



$$\frac{m_{metal}}{m_{oxid}} = \frac{M_B}{M_B + 16} = \frac{10}{12,5} \quad (M_B = 64, B = Cu)$$



Aliajul conține  $2 \cdot 9 \cdot \frac{56}{22,4} = 45$  g Be (45%) și 55 g B ;

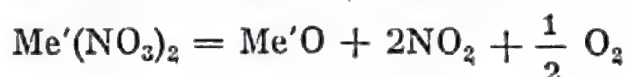
$$\frac{M_B}{M_B + 16} = \frac{55}{12,5}, M_B = -20,7, \text{ imposibil.}$$

Aliajul a fost format deci din Al și Cu.

9. Se suppose descompunerii termice un amestec ce conține azotatul unui metal monovalent și al unui metal divalent. În urma reacției de descompunere se obțin 308,2 g amestec solid și 67,23 l (c.n.) amestec gazos. Prin spălarea cu apă a amestecului solid, urmată de uscare, acesta cântărește 223,2 g și este format dintr-un oxid de culoare galbenă. Soluția rezultată la spălare este incoloră și în prezența  $\text{HClO}_4$  depune un precipitat de culoare albă. Amestecul gazos formează prin dizolvare în apă 126 g  $\text{HNO}_3$ . Se cere : a) să se definească natura azotaților din amestec ; b) să se scrie ecuațiile reacțiilor care au loc.

R. S. România 1974

R. Fie  $\text{MeNO}_3$  și respectiv  $\text{Me}'(\text{NO}_3)_2$  formulele celor doi azotați, A și A' masa atomică a metalului Me, respectiv Me'. Amestecul conține x moli  $\text{MeNO}_3$  și y moli  $\text{Me}'(\text{NO}_3)_2$ . Reziduul rezultat la calcinare este format evident dintr-un azotat solubil (Me = metal alcalin) și un oxid Me'O



La calcinare se obțin 308,2 g reziduu

$$m_{\text{rez}} = m_{\text{MeNO}_2} + m_{\text{Me}'\text{O}} = (A + 46)x + (A' + 16)y = 308,2 \quad (1)$$

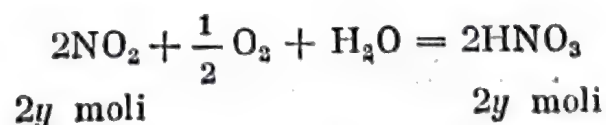
și se degajă 67,23 l gaze :

$$V_{\text{gaze}} = 22,4 \left( \frac{x}{2} + 2y + \frac{y}{2} \right) = 67,23 \text{ litri.} \quad (2)$$

În apă se dizolvă azotitul și mai rămîne ca reziduu Me'O :

$$(A' + 16)y = 223,2 \quad (3)$$

La dizolvarea în apă a gazelor :



$$\text{se obțin :} \quad 63 \cdot 2y = 126 \text{ g HNO}_3 \quad (4)$$

Din sistemul de ecuații (1), ..., (4) se obține :  $y = 1$ ,  $x = 1$ .  $A' = 207,2$  ( $Me' = Pb$ ) și  $A = 39$  ( $Me = K$ ). Amestecul a fost format din  $KNO_3$  și  $Pb(NO_3)_2$ . Într-adevăr,  $PbO$  este galben și  $K^+$  formează cu  $HClO_4$  un precipitat de culoare albă.

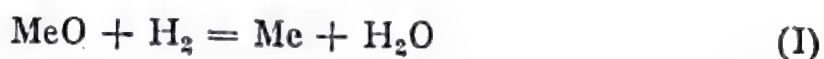
10. Un amestec este format dintr-un metal  $Me$ , sulfatul său  $MeSO_4$  și oxidul său  $MeO$ . Peste acest amestec, încălzit la  $250^\circ C$ , se trece un curent de hidrogen. După încetarea reacției se observă că masa de metal pur a crescut cu 32,80 g, iar volumul de  $H_2$  consumat este 11,48 l (c.n.). În urma aceluiași proces, rezultă și o cantitate oarecare de apă, care este izolată. În etapa a doua, amestecul nou obținut este tratat cu  $HNO_3$  concentrat. Cantitatea totală de apă rezultată în ambele reacții este de 26,775 g. În etapa a treia, amestecul de săruri obținut este tratat cu 1 587,50 cm<sup>3</sup> soluție 1 N de NaOH, cantitate necesară pentru o precipitare completă. Se cere : a) să se identifice metalul  $Me$  ; b) să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice și să se calculeze masa inițială a amestecului ; c) să se determine compoziția procentuală a amestecului inițial.

R. S. România 1974

R. În  $m$  grame amestec inițial sînt  $x$  at-g metal  $Me$ ,  $y$  moli sulfat  $MeSO_4$  și  $z$  moli  $MeO$  (masa atomică a metalului este  $A$ ) :

$$xA + y(A + 96) + z(A + 16) = m \quad (1)$$

Hidrogenul provoacă reducerea oxidului :



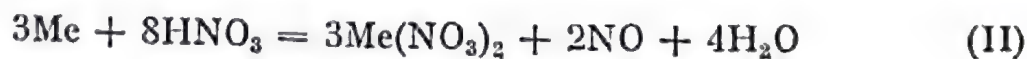
Se obțin astfel :

$$zA = 32,80 \text{ g Me} \quad (2)$$

și se consumă :

$$22,4z = 11,48 \text{ l } H_2 \quad (3)$$

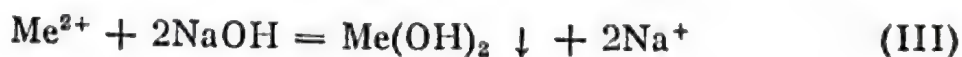
În reacția cu  $HNO_3$  a amestecului  $Me + MeSO_4$  nu se degajă  $H_2$  și se obține apă :



Cantitatea de apă obținută din (I) și (II) este :

$$18z + 18(x + z) = 26,775 \text{ g} \quad (4)$$

La tratarea amestecului de  $Me(NO_3)_2$  și  $MeSO_4$  (solubil) cu NaOH are loc procesul :





Sînt necesari :

$$2(x + y + z) = 1,5875 \text{ moli NaOH} \quad (5)$$

Soluțiile sistemului (1), ..., (5) sînt :  $z = 0,5125$  ;  $A = 64$  ( $Me = Cu$ ) ;

$$x = 0,4625 ; y = 0,18125 ; m = 99,6 ;$$

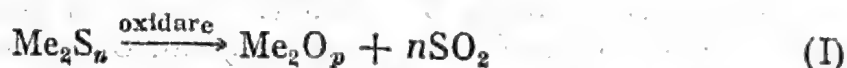
$$c) \text{ Cu } \% = \frac{64x}{m} \cdot 100 = 29,72 ; \text{ CuSO}_4 \% = \frac{160y}{m} \cdot 100 = 29,12 ;$$

$$\text{CuO } \% = \frac{80z}{m} \cdot 100 = 41,16.$$

11. Prin prăjirea a 11,94 g amestec din sulfurile a două metale necunoscute, rezultă 10,08 g reziduu. La tratare cu 515 cm<sup>3</sup> soluție 0,2 N de HCl se dizolvă numai 4,05 g din reziduu, rămînînd nedizolvat un rest metalic. Excesul de acid se neutralizează cu 30 cm<sup>3</sup> soluție 0,1 N de NaOH. Care sînt substanțele din amestecul inițial ?

R. S. România 1974

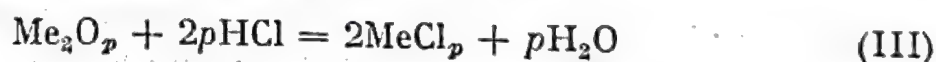
R. Amestecul este format din  $Me_2S_n$  și  $Me'_2S_m$



(Nu este exclus ca valența metalului Me să se modifice în timpul oxidării).



Reziduul obținut la prăjire conține 6,03 g  $Me'$  și 4,05 g oxid  $Me_2O_p$  solubil în HCl :



În reacția (III) se consumă :  $515 \cdot \frac{0,2}{1000} - 30 \cdot \frac{0,1}{1000} = 0,1$  moli HCl.

$$\frac{m_{\text{oxid}}}{\text{nr. moli HCl}} = \frac{2A_{Me} + 16p}{2p} = E_{Me} + 8 = \frac{4,05}{0,1} ; E_{Me} = 32,5 \quad (Me = Zn,$$

$n = p = 2)$ . Reziduul conține deci  $\frac{4,05}{81} = 0,05$  moli ZnO ce provin din

0,05 moli ZnS. Amestecul inițial de sulfuri conține :  $11,84 - 0,05 \cdot 97 = 6,99$  g  $Me'_2S_m$ , compusă din 6,03 g  $Me'$  și  $6,99 - 6,03 = 0,96$  g S.

$$\frac{E_{Me'}}{E_S} = \frac{E_{Me'}}{16} = \frac{6,03}{0,96} ; E_{Me'} = 100,5 \quad (Me' = Hg).$$

Amestecul de sulfuri este format din ZnS și HgS.

12. Se toarnă 50 g soluție 10,44% de azotat necunoscut peste 200 g soluție 1,36% de sulfat solubil și se depun 4,66 g precipitat. Să se de-

termine ce săruri au intrat în componența soluțiilor indicate, dacă cei doi compuși au reacționat integral, iar excesul de  $\text{BaCl}_2$  adăugat nu conduce la formarea de precipitat.

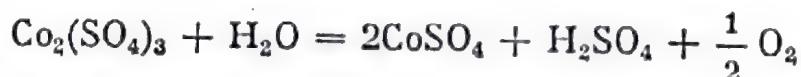
U.R.S.S. 1972

R.  $50 \cdot \frac{10,44}{100} = 5,22$  g azotat  $\text{Me}(\text{NO}_2)_x$  reacționează cu  $200 \frac{1,36}{100} = 2,72$  g sulfat  $\text{Me}'_2(\text{SO}_4)_y$   $\left( E = \frac{A_{\text{Me}}}{x}, E' = \frac{A_{\text{Me}'}}{y} \right)$ . La amestecarea soluțiilor are loc o reacție de schimb; deoarece toți azotații sînt solubili în apă, înseamnă că precipitatul depus este sulfatul  $\text{Me}_2(\text{SO}_4)_x$ . Sărurile se combină în cantități proporționale cu echivalenții lor; se poate scrie:

$$\frac{E_{\text{Me}(\text{NO}_2)_x}}{E_{\text{Me}'_2(\text{SO}_4)_y}} = \frac{E + 62}{E' + 48} = \frac{5,22}{2,72} \quad (1)$$

$$\frac{E_{\text{Me}(\text{NO}_2)_x}}{E_{\text{Me}'_2(\text{SO}_4)_x}} = \frac{E + 62}{E' + 48} = \frac{5,22}{4,66} \quad (2)$$

Din (1) și (2) se obține  $E = 68,5$  ( $\text{Me} = \text{Ba}$ ,  $A = 137$ ,  $x = 2$ ) și  $E' = 20$ .  $\text{Me}'$  ar putea fi  $\text{Ca}$  ( $A' = 40$ ,  $y = 2$ ) sau  $\text{Co}$  ( $A' = 60$ ,  $y = 3$ ). Deoarece  $\text{CaSO}_4$  este puțin solubil în apă ( $8 \cdot 10^{-3}$  moli/l) se alege  $\text{Me} = \text{Co}$ , deși sărurile de  $\text{Co}$  (III) sînt instabile:



13. 50 g soluție 13,6% dintr-o sare necunoscută s-a împărțit în două părți egale. Prima jumătate din soluție s-a tratat ca o soluție de  $\text{NaOH}$  în exces. Astfel, după evaporare, s-au obținut 2,32 g precipitat solid. Din a 2-a jumătate a soluției inițiale, după tratare cu soluție de  $\text{BaCl}_2$  în exces, s-a obținut 2,87 g precipitat, practic insolubil în  $\text{HCl}$  diluat. Determinați sarea conținută în soluția inițială și propuneți o posibilitate de obținere a ei. Alcătuiți ecuațiile reacțiilor amintite în problemă.

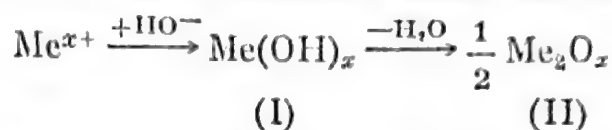
Olimpiadă U.R.S.S.

R. Fiecare porțiune de soluție conține  $50 \cdot \frac{13,6}{100} \cdot \frac{1}{2} = 3,4$  g sare, formată din  $m$  g cation  $\text{Me}^{x+}$  (masa atomică  $M$ ) și  $m'$  grame anion  $\text{A}^{y-}$  (masa moleculară  $M'$ ):

$$m + m' = 3,4 \quad (1)$$

$$\frac{E_{\text{Me}}}{E_{\text{A}}} = \frac{m}{m'} \left( E_{\text{Me}} = \frac{M}{x}, E_{\text{A}} = \frac{M'}{y} \right) \quad (2)$$

La tratarea cu hidroxizi alecalini, precipită de obicei hidroxidul  $\text{Me}(\text{OH})_x$ , dar se poate obține și oxidul respectiv (cazul Ag, Hg etc.)



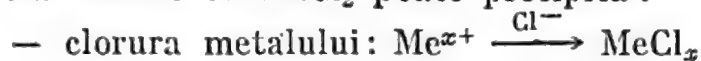
Cînd precipitarea se oprește la (I) se poate scrie :

$$\frac{E_{\text{Me}}}{E_{\text{Me}(\text{OH})_x}} = \frac{E_{\text{Me}}}{E_{\text{Me}} + 17} = \frac{m}{2,32} \quad (3)$$

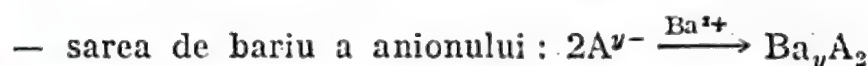
Iar pentru (II) :

$$\frac{E_{\text{Me}}}{E_{\text{Me}_2\text{O}_x}} = \frac{E_{\text{Me}}}{E_{\text{Me}} + 8} = \frac{m}{2,32} \quad (4)$$

La tratare cu  $\text{BaCl}_2$  poate precipita :



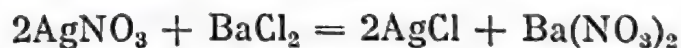
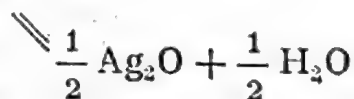
$$\frac{E_{\text{Me}}}{E_{\text{MeCl}_x}} = \frac{E_{\text{Me}}}{E_{\text{Me}} + 35,5} = \frac{m}{2,87} \quad (5)$$



$$\frac{E_{\text{A}}}{E_{\text{Ba}_y\text{A}_2}} = \frac{E_{\text{A}}}{E_{\text{A}} + 68,75} = \frac{m'}{2,87} \quad (6)$$

— sau amîndouă, (vezi problema 15-11).

Din cele 4 posibilități de combinare a celor 6 ecuații: (1, 2, 3, 5), (1, 2, 4, 5), (1, 2, 3, 6) și (1, 2, 4, 6) convine numai soluția sistemului (1, 2, 4, 5):  $E_{\text{Me}} = 108$  ( $\text{Me} = \text{Ag}$ ),  $E_{\text{A}} = 62$  ( $\text{A} = \text{NO}_3^-$ ). Sarea inițială este deci  $\text{AgNO}_3$ .



14. 42 g dintr-o sare A se împart în două porțiuni de masă egală. Prima porțiune se dizolvă în apă distilată după care se tratează cu soluția sării X. În eprubeta în care s-a realizat această experiență nu s-a constatat nici o schimbare. Cealaltă porțiune se supune calcinării rezultînd 13,25 g substanță B și un amestec de gaz C cu 2,25 g vapori de apă. Substanța B se dizolvă în apă distilată și se tratează cu soluție de sare X, rezultînd 12,5 g precipitat alb D. Acesta prin calcinare depune un oxid  $\text{MeO}$  și degajă 2,8 l gaz C (c.n.). Să se determine substanțele necunoscute, dacă sarea X formează la tratare cu o soluție de  $\text{AgNO}_3$  un precipitat alb, solubil în soluție de amoniac.

R. S. România 1974



R. Transformările descrise sînt:



Comportarea la încălzire a lui A (reacția (II)) corespunde unui bicarbonat,  $C = CO_2$ :



$$\frac{E_{Me'(HCO_3)_n}}{E_{H_2O}} = \frac{E_{Me'} + E_{HCO_3^-}}{E_H + E_O} = \frac{E_{Me'} + 61}{1 + 8} = \frac{21}{2,25}; \quad E_{Me} = 23 \quad (Me' = Na);$$

$B = Na_2CO_3$ . D este deci carbonatul insolubil  $MeCO_3$ , Me formînd și un bicarbonat solubil  $Me(HCO_3)_2$  (reacția (I).

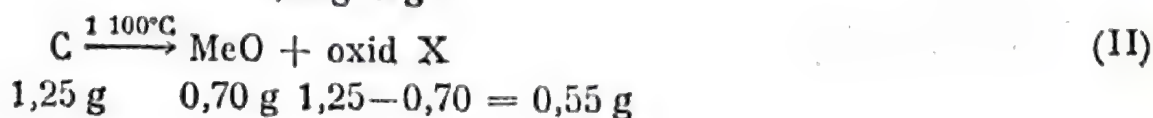


$$\frac{E_{MeCO_3}}{E_{MeO}} = \frac{E_{Me} + E_{CO_3^{2-}}}{E_{Me} + E_O} = \frac{\frac{A_{Me}}{2} + \frac{60}{2}}{\frac{A}{2} + 8} = \frac{12,5}{2,8}; \quad A_{Me} = 40 \quad (Me = Ca).$$

Dintre anionii posibili ai sării solubile de calciu X, corespunde reacției (V) numai  $Cl^-$ ;  $X = CaCl_2$ .

15. Prin amestecarea soluțiilor a două substanțe necunoscute în raporturi echivalente, se obține un precipitat cu masa 1,25 g care reprezintă sarea unui metal divalent Me. Calcinarea acestui precipitat la  $1100^\circ C$  duce la descompunerea lui într-un oxid solid  $MeO$  cu masa 0,70 g și alt oxid gazos. Substanța uscată, obținută după evaporarea filtratului, are masa de 2 g. Descompunerea acestei sări la  $215^\circ C$  duce la obținerea a doi produși: un oxid gazos și 0,90 g vapori de apă. Volumul total al amestecului gazos obținut este 1,68 l (c.n.). Determinați care sînt substanțele necunoscute și exprimați prin ecuații chimice interacțiunile care au loc.

Olimpiada Internațională de Chimie 1973





Amestecul gazos format din 0,9 g  $\text{H}_2\text{O}$  (0,05 moli) și 1,1 g  $\mathcal{R}_x\text{O}_y$   $\left(\frac{1,1}{M} \text{ moli}, M \text{ fiind masa moleculară a oxidului}\right)$  ocupă :

$$22,4 \left( 0,05 + \frac{1,1}{M} \right) = 1,68 \text{ l.}$$

De unde  $M = xM_{\mathcal{R}} + 16y = 44$ ,  
cu condiția evidentă  $y \leq 2$  (pentru  $y = 3$ ,  $16y = 48 > 44$ , imposibil).

a)  $y = 1$ ,  $xM_{\mathcal{R}} = 28$ ;  $M_{\mathcal{R}} = \frac{28}{x}$

$x = 1$ ,  $M_{\mathcal{R}} = 28$ ,  $\text{SiO}_2$ , imposibil

$x = 2$ ,  $M_{\mathcal{R}} = 14$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , posibil

$x = 3$ ,  $M_{\mathcal{R}} = 9,3$ ,  $\text{Be}_3\text{O}$ , imposibil

b)  $y = 2$   $M_{\mathcal{R}} = \frac{12}{x}$

$x = 1$ ,  $M_{\mathcal{R}} = 12$ ,  $\text{CO}_2$  — posibil

(pentru  $x \geq 2$  se obțin soluții imposibile). Prin descompunerea substanței D se obțin deci 0,05 moli  $\text{H}_2\text{O}$  și  $\frac{1,1}{4,4} = 0,025$  moli  $\mathcal{R}_x\text{O}_y$ , în raportul molar  $\text{H}_2\text{O} : \mathcal{R}_x\text{O}_y = 2 : 1$ . Dacă  $\mathcal{R}_x\text{O}_y$  este  $\text{CO}_2$ , formula lui D este  $(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{CO}_2 = \text{H}_4\text{CO}_4$  — imposibil. Deci  $\mathcal{R}_x\text{O}_y$  are formula  $\text{N}_2\text{O}$ , iar D este  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Din seria de transformări (I) și (II) se observă că la 2 g  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (D) corespund 0,70 g MeO. Se poate scrie :

$$\frac{E_{\text{NH}_4\text{NO}_3}}{E_{\text{MeO}}} = \frac{E_{\text{NH}_4^+} + E_{\text{NO}_3^-}}{E_{\text{Me}} + E_{\text{O}}} = \frac{18 + 63}{E_{\text{Me}} + 8} = \frac{2,0}{0,70}; E_{\text{Me}} = 20 \text{ (Me = Ca)}$$

La calcinarea sării C se obține deci CaO. Sarea C trebuie să conțină însă cel puțin un atom de Ca. Rezultă masa ei moleculară minimă  $M_C$  :

$$\begin{vmatrix} \text{C(g)} & \text{Ca(g)} \\ M_C & 40 \\ 1,25 & 0,70 \cdot \frac{40}{56} \end{vmatrix} = 0, M_C = 100$$

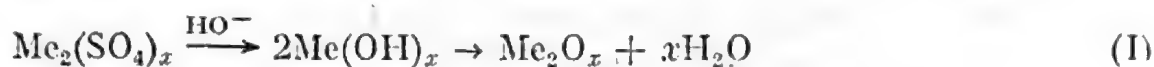
Se determină echivalentul gram al anionului din sarea de calciu :

$$\frac{E_{\text{Ca}}}{E_{\text{an}}} = \frac{20}{E_{\text{an}}} = \frac{0,70 \cdot \frac{40}{56}}{1,25 - 0,70 \cdot \frac{40}{56}}; E_{\text{an}} = 30 = E_{\text{CO}_3^{2-}}. C = \text{CaCO}_3.$$

16. Dacă soluția unui sulfat oarecare reacționează cu o soluție în exces de halogenură de potasiu, se formează un precipitat de 1,2 ori mai greu decât sulfatul inițial (se are în vedere sarea anhidră). Dacă același sulfat se tratează cu o bază, precipitatul obținut, după separare și ușoară calcinare, cântărește de două ori mai puțin decât sarea anhidră inițială. Determinați despre ce sulfat și halogenură este vorba. Scrieți ecuațiile reacțiilor care au loc.

Olimpiadă U.R.S.S.

R. Fie  $A$  masa atomică a metalului care formează sulfatul  $\text{Me}_2(\text{SO}_4)_x$  și  $A'$  masa atomică a halogenului  $Y$ .



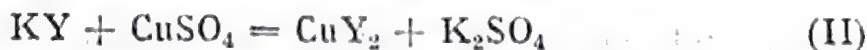
$$\frac{E_{\text{Me}_2(\text{SO}_4)_x}}{E_{\text{Me}_2\text{O}_x}} = \frac{E + 48}{E + 8} = \frac{2}{1}; E = 32 \quad (A = E \cdot x)$$

Cazurile care convin sînt:

$$x = 2, A = 64, \text{Me} = \text{Cu};$$

$$x = 3, A = 96, \text{Me} = \text{Mo}.$$

Se alege  $\text{Me} = \text{Cu}$  deoarece sărurile de  $\text{Mo}(\text{III})$  sînt instabile.



$\frac{m_{\text{CuY}_2}}{m_{\text{CuSO}_4}} = \frac{64 + 2A'}{160} = \frac{1,2}{1}$ ,  $A' = 64$ , imposibil (nu există halogen cu această masă atomică). Singura halogenură insolubilă a  $\text{Cu}(\text{II})$  este  $\text{CuF}_2$ , care însă nu respectă datele numerice ale problemei. Pentru  $X = \text{I}$ ,  $\text{CuI}_2$  ce ar trebui să se formeze în reacția (II), nu poate fi separată, deoarece se descompune:  $\text{CuI}_2 = \text{CuI} + \frac{1}{2}\text{I}_2$  ( $\text{CuI}$  este insolubilă).

Se verifică numeric:

$$\frac{m_{\text{CuI}}}{m_{\text{CuSO}_4}} = \frac{64 + A'}{160} = \frac{1,2}{1}; A' = 128 \text{ ce corespunde aproximativ iodului } (A_{\text{I}} = 127).$$

17. O cantitate de 10 g dintr-un aliaj care conține 4 metale este tratat cu o soluție de hidroxid de sodiu. Ca urmare, prin trecerea în soluție a unui metal, se degajă 5,6 l hidrogen (273 K, 1 atm). Se separă apoi soluția de precipitat, se acidulează pentru îndepărtarea hidroxidului și se obțin în urma unor transformări 8,5 g de metal. Rezidual de la tratarea cu  $\text{NaOH}$  este tratat cu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Două metale se dizolvă și rămîne un nou reziduu de 3,032 g format dintr-o substanță albă care este solubilă în  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrat și în soluțiile concentrate ale unor





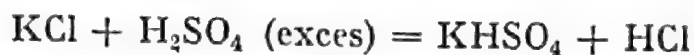
18. O probă de KCl, care conține ca impuritate o sare necunoscută, nu își modifică masa la calcinare în curent de aer sau clor. Tratarea a 2,44 g din acest preparat cu  $H_2SO_4$  concentrat în exces, pune în libertate 0,896 l dintr-un gaz (c.n.). Soluția transparentă este turnată apoi în exces de soluție de  $K_2CO_3$  și precipitatul astfel format, după separare, spălare și calcinare, produce 0,40 g de reziduu nevolatil. Ce impuritate, și în ce cantitate, a conținut preparatul inițial?

U.R.S.S. 1979

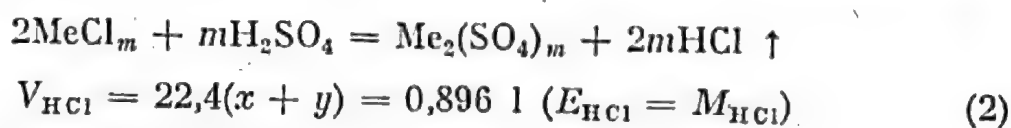
R. Proba de KCl este formată din  $x$  vali KCl și  $y$  vali sare  $Me_nX_m$  ( $E = E_{Me} + E_X$ )

$$74,5x + (E_{Me} + E_X)y = 2,544 \quad (1)$$

Din ecuația procesului :



Rezultă că, chiar dacă proba ar conține numai KCl, s-ar degaja :  $\frac{2,44}{74,5} \cdot 22,4 = 0,734$  l de  $HCl < 0,896$  l. Concluzia : impuritatea degajă de asemenea la tratarea cu  $H_2SO_4$  acid clorhidric, deci este o clorură metalică  $MeCl_m$ .

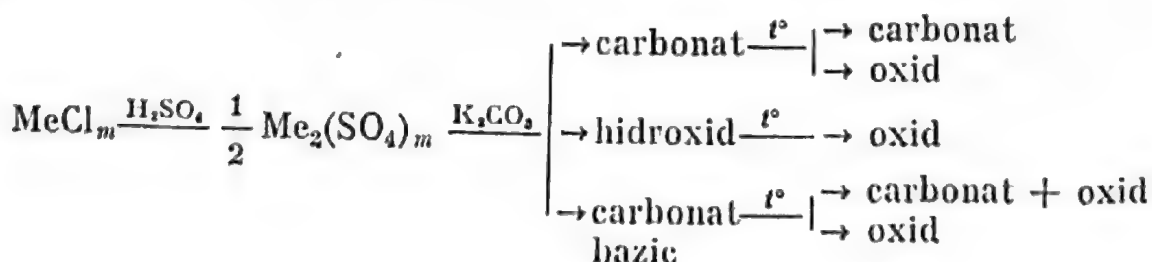


Relația (1) devine :

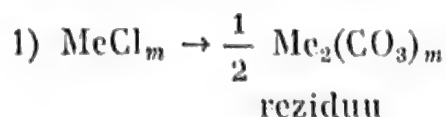
$$74,5x + (E_{Me} + 35,5)y = 2,44 \quad (1')$$

Precipitatul format la tratarea cu  $K_2CO_3$  a soluției de sulfat de potasiu + sulfat de Me, poate fi un carbonat al metalului Me, sau, din cauza mediului bazic (hidroliza  $K_2CO_3$ ), un carbonat bazic sau chiar hidroxidul metalului Me. La calcinare, din aceste săruri se pot obține :

- din carbonat : oxidul metalic sau carbonatul poate rămâne neschimbat ;
- din carbonatul bazic : carbonat + oxid sau oxid ;
- din hidroxid : oxidul.



Cu datele problemei nu se poate rezolva cazul cînd la calcinare se obține carbonat + oxid (nu se cunoaște raportul molar al acestora). Deci transformările posibile sînt :

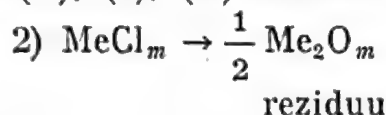


$$\frac{M_{\text{MeCl}_m}}{E_{\text{Me}_2(\text{CO}_3)_m}} = \frac{\text{masa}_{\text{MeCl}_m}}{\text{masa}_{\text{Me}_2(\text{CO}_3)_m}}; \frac{E_{\text{Me}} + 35,5}{E_{\text{Me}} + 30} = \frac{(E_{\text{Me}} + 35,5)y}{0,4} \quad (3)$$

$$(E_{\text{Me}_2(\text{CO}_3)_m} = E_{\text{Me}} + E_{\text{CO}_3^{2-}} = E_{\text{Me}} + 30)$$

$$(E_{\text{Me}} + 30)y = 0,4 \quad (3')$$

Din (1'), (2), (3') rezultă însă  $E_{\text{Me}} \approx 0,17$ , imposibil.



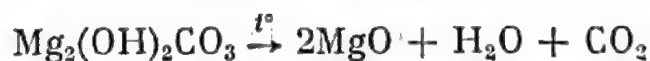
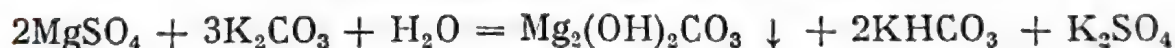
$$\frac{E_{\text{Me}} + 35,5}{E_{\text{Me}} + 8} = \frac{(E_{\text{Me}} + 35,5)y}{0,4}$$

$$(E_{\text{oxid}} = E_{\text{Me}} + E_{\text{O}} = E_{\text{Me}} + 8)$$

$$(E_{\text{Me}} + 8)y = 0,4 \quad (4)$$

Din relațiile (1'), (2) și (4) rezultă  $x = y = 0,02$ ,  $E_{\text{Me}} = 12$ .

Echivalentul-gram poate corespunde Mg(II) sau Ti(IV). Însă cum  $\text{TiCl}_4$  este un lichid volatil, se alege  $\text{Me} = \text{Mg}$ . Reacții :



19. La calcinarea a 3,5 g sare s-au obținut 0,96 l (c.n.) element gazos, incolor și inodor, și a rămas un reziduu ce nu mai conține acest element. Determinați formula sării inițiale.

R. Consultînd sistemul periodic, se constată că singurele elemente gazoase, incolore și inodore, sînt : hidrogenul, azotul și oxigenul (se exceptă desigur gazele rare).

—  $\text{H}_2$  nu se obține prin calcinarea sărurilor ;

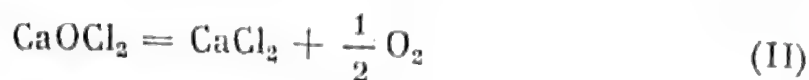
—  $\text{N}_2$  se obține pe cale uscată prin descompunerea termică a unor săruri (vezi problema 11.-5) precum și a azidelor de bariu sau sodiu :  $\text{NaN}_3 \xrightarrow{300^\circ\text{C}} \text{Na} + \frac{3}{2} \text{N}_2$ . Dintre acestea  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  și  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  nu lasă

reziduu, iar celelalte nu verifică numeric.

— Elementul căutat este deci oxigenul. Sărurile care dau la încălzire oxigen sînt :  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{KClO}_2$ ,  $\text{CaOCl}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ .



Ultimul compus se elimină, deoarece trece la încălzire în  $K_2MnO_4$  care mai conține oxigen.



Se încearcă mai întâi reacția (I) :

$$\frac{74,5 + 16x}{11,2x} = \frac{3,5}{0,96}$$

Rezultă  $x = 3$ . Deci sarea supusă descompunerii termice, a fost cloratul de potasiu ( $CaOCl_2$  nu verifică numeric).

20. O substanță X cu masa moleculară 79 este formată din 4 elemente și are formula brută  $AB_5DE_3$ . Prin tratarea a 15,8 g de substanță X cu  $CaCl_2$  rezultă 10,7 g de substanță  $AB_4Cl$ . Prin descompunerea termică a 11,85 g de substanță X se obțin 2,55 g substanță  $AB_3$ , 6,6 g substanță  $DE_2$  și 2,7 g substanță  $B_2E$ . Se cere : a) formula substanței X și compoziția ei procentuală ; b) ce acid și în ce cantitate se poate obține din 2,55 g de substanță  $AB_3$  ; c) cantitatea de acid oxalic anhidru necesară pentru a obține 6,6 g substanță  $DE_2$ .

R. S. România 1974.

R. Se poate porni de la formula substanței  $AB_4Cl$ , care ar putea fi a unei sări de amoniu ( $NH_4Cl$ ), caz în care  $A =$  azotul,  $B =$  hidrogenul X devine  $NH_5DE_3$ , posibil o sare acidă de amoniu  $NH_4HDE_3$  (la tratarea cu  $CaCl_2$  are loc o reacție de schimb,  $NH_4^+$  trece din X în  $NH_4Cl$ ),  $DE_3$  fiind un anion divalent. Cunoscând masa moleculară a substanței X rezultă ecuația :  $14 + 5 + M_D + 3M_E = 79$ ,

$$M_D + 3M_E = 60 \quad (M_D, M_E > 0 ; D, E \neq N, H) \quad (1)$$

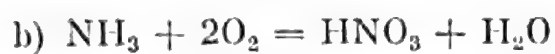
$$M_E = 20 - \frac{M_D}{3} \quad (1')$$

$$M_E < 20 \quad (2)$$

Din ordinea de scriere a formulelor  $DE_2$  și  $B_2E = H_2E$  (se scrie, de obicei, întâi elementul electropozitiv) rezultă că E este un element electronegativ cu masa atomică mai mică de 20. Consultând tabelul periodic, se constată că E ar putea fi fluorul sau oxigenul.

- E = fluorul :  $M_D + 3 \cdot 19 = 60$  ;  $M_D = 3$  (imposibil) ;
- E = oxigenul :  $M_D + 3 \cdot 16 = 60$  ;  $M_D = 12$  (D este carbonul).

Se obține imediat formula lui X :  $NH_4HCO_3$ .



$$\text{Se oblin } 2,55 \cdot \frac{63}{17} = 9,45 \text{ g HNO}_3;$$

$$\text{c) Sint necesare } 6,6 \cdot \frac{90}{44} = 13,5 \text{ g (COOH)}_2.$$

## Bibliografie

1. Negoiu, D. *Tratat de chimie anorganică*, volumul I (Chimie generală), Editura tehnică, București, 1972.
2. Pauling, L. *Chimie generală*, Editura științifică, București, 1972.
3. Vilcu, R. *Termodinamica chimică*, Editura tehnică, București, 1975.
4. Albert, F. ș.a. *Chimie generală*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1967.
5. Negoiu, D. *Tratat de chimie anorganică*, volumul II, Editura tehnică, București, 1972.
6. Spacu P., ș.a. *Tratat de chimie anorganică*, volumul III, Editura tehnică, București, 1978.
7. Ripan, R., Ceteanu, I. *Chimia metalelor*, volumul I, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1967.
8. Ripan, R., Ceteanu, I. *Chimia metalelor*, volumul II, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1969.
9. Liteanu, C. *Chimia analitică cantitativă — volumetria*, Ediția a V-a, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1969.
10. Popa, G., Croitoru, V. *Chimia analitică cantitativă — gravimetria*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1971.
11. Blok, N. I. *Analiză chimică calitativă*, Editura Tehnică, București, 1955.
12. Nenitescu, C. D. *Chimie organică*, volumul I, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1974.



## Anexa I

Masele atomice ale elementelor  
(ordine alfabetică)

Denumirea elementului	Simbol	Număr atomic	Masă atomică	Denumirea elementului	Simbol	Număr atomic	Masă atomică
Actiniu	Ac	89	(227)*	Iridiu	Ir	77	192,2
Aluminiu	Al	13	26,9815	Kripton	Kr	36	83,80
Americiu	Am	95	(243)	Lantan	La	57	138,91
Argint	Ag	47	107,86	Lawrenciu	Lr	103	(257)
Argon	Ar	18	39,948	Litiu	Li	3	6,939
Arsen	As	33	74,9216	Lutețiu	Lu	71	174,97
Astatiu	At	85	(210)	Magneziu	Mg	12	24,312
Aur	Au	79	196,967	Mangan	Mn	25	54,9380
Azot	N	7	14,0067	Mendeleeviu	Md	101	(256)
Bariu	Ba	56	137,34	Mercur	Hg	80	200,59
Beriliu	Be	4	9,0122	Molibden	Mo	42	95,94
Berkeliu	Bk	97	(247)	Neodim	Nd	60	144,24
Bismut	Bi	83	208,98	Neon	Ne	10	20,183
Bor	B	5	10,811	Neptuniu	Np	93	(237)
Brom	Br	35	79,909	Nichel	Ni	28	58,71
Cadmiu	Cd	48	112,40	Niobiu	Nb	41	92,906
Calciu	Ca	20	40,08	Nobeliu	No	102	(254)
Californiu	Cf	98	(251)	Osmiu	Os	76	190,2
Carbon	C	6	12,01115	Oxigen	O	8	15,9994
Ceriu	Ce	58	140,12	Paladiu	Pd	46	106,4
Cesiu	Cs	55	132,905	Platină	Pt	78	195,09
Clor	Cl	17	35,453	Plumb	Pb	82	207,19
Cobalt	Co	27	58,9332	Plutoniu	Pu	94	(244)
Crom	Cr	24	51,996	Poloni	Po	84	(209)
Cupru	Cu	29	63,54	Potasiu	K	19	39,102
Curiu	Cm	96	(247)	Praseodim	Pr	59	140,907
Dysprosiu	Dy	66	162,50	Prometiu	Pm	61	(147)
Einsteinium	Es	99	(254)	Protactinu	Pa	91	(231)
Erbium	Er	68	167,26	Radiu	Ra	88	(226)
Europiu	Eu	63	151,96	Radon	Rn	86	(222)
Fier	Fe	26	55,847	Reniu	Re	75	186,2
Fermiu	Fm	100	(253)	Rodiu	Rh	45	102,905
Fluor	F	9	18,9984	Rubidiu	Rb	37	85,47
Fosfor	P	15	30,9738	Ruteniu	Ru	44	101,07
Franciu	Fr	87	(223)*	Samariu	Sm	62	150,35
Gadolinu	Gd	64	157,25	Scandiu	Sc	21	44,956
Galiu	Ga	31	69,72	Seleniu	Se	34	78,96
Germaniu	Ge	32	72,59	Siliciu	Si	14	28,086
Hafniu	Hf	72	178,49	Sodiu	Na	11	22,9898
Heliu	He	2	4,0026	Staniu	Sn	50	118,69
Hidrogen	H	1	1,00797	Stibiu	Sb	51	121,75
Holmiu	Ho	67	164,93	Stronțiu	Sr	38	87,62
Indiu	In	49	114,82	Sulf	S	16	32,064
Iod	I	53	126,9044	Tallu	Tl	81	204,37

## Anexa I (continuare)

Denumirea elementului	Simbol	Număr atomic	Masă atomică	Denumirea elementului	Simbol	Număr atomic	Masă atomică
Tantal	Ta	73	180,948	Vanadiu	V	23	50,942
Technetiu	Tc	43	(97)*	Wolfram	W	74	183,85
Telur	Te	52	127,60	Xenon	Xe	54	131,30
Terbiu	Tb	65	158,924	Yterbiu	Yb	70	173,04
Titan	Ti	22	47,90	Ytriu	Y	39	88,905
Toriu	Th	90	232,038	Zinc	Zn	30	65,37
Tuliu	Tm	69	168,934	Zirconiu	Zr	40	91 22
Uraniu	U	92	238,03				

\* Valoarea dată în paranteză reprezintă numărul de masă al izotopului cu timpul de viață cel mai lung.

Control științific : Dr. ing. **FLORIAN URSEANU**  
Redactor : Ing. **CECILIA SIMION**  
Tehnoredactor : **VALERIU MORARESCU**  
Coperta : **TEODORA DOXAN**

---

*Bun de tipar : 17.09.1981. Coli de tipar 21,75*  
*C.Z. 54(076.1).*

---

Întreprinderea poligrafică „Oltenia” Craiova  
Str. Mihai Viteazul, nr. 4

